

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

# TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

616

## FEROMOONIDE SÜNTEES JA KATSETAMINE

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЕ ФЕРОМОНОВ

Keemia-alaseid töid

Труды по химии

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
ALUSTATUD 1893.a. VIHİK 616 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.g.

# FEROMOONIDE SÜNTEES JA KATSETAMINE

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЕ ФЕРОМОНОВ

Keemia-alaseid töid

Труды по химии



ТАРТУ 1982



Редакционная коллегия: М.Л. Аллсалу, Т. Илометс,  
У. Пальм (ответственный редак-  
тор), В. Пальм, В. Паст,  
Л. Суйт

© Тартуский государственный университет, 1982

Ученые записки Тартуского государственного университета.

Выпуск 616.

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЕ ФЕРОМОНОВ.

Труды по химии.

На русском и английском языках.

Резюме на английском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор У. Пальм.

Корректоры В. Логинова, М. Лаар.

Подписано к печати 24.09.1982.

МВ 09536.

Формат 60х90/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов 8,72.

Печатных листов 9,0.

Тираж 400.

Заказ № 915.

Цена I руб. 30 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

# СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Г.Э. Озолс, М.Я. Бичевкис, Э.А. Мен-<br>никс, В.М. Гавялис, Б.Ю. Якайтис,<br>С.Ю. Михкельсон, Х.А. Нунап, Резуль-<br>таты испытания синтетического феромона короеда ти-<br>пографа в Прибалтике в 1981 году..... | 7  |
| Т.П. Садовникова, Особенности приме-<br>нения аттрактантов короеда типографа в условиях Урала.   | 17 |
| Я. Вийдалепп, Половой аттрактант для тра-<br>вянистой совки <i>Charaea graminis</i> L. (Lepidoptera, Nos-<br>tuidae). ....   | 21 |
| П.Г. Чмырь, О привлекательности Е,Е-8,10-до-<br>декаденилацетата для самцов люцерновой плодожорки<br><i>Laspeyresia medicaginis</i> Vl. Kuzn. (Lepidoptera, Tor-<br>tridae). ....                                | 24 |
| Р.Х. Каск, У.Ю. Мязорг, Применение жидких<br>кристаллов в газовой хроматографии феромонов и их<br>аналогов .....   | 26 |
| Х.Р.-Ю. Тимофеус, О синтезе 1,3-диолов. I.<br>Синтез 1,3-диолов типа $\text{RCH}_2\text{-CH(ОН)CH(R)CH}_2\text{ОН}$ . ....   | 33 |
| Х.Р.-Ю. Тимофеус, Я.Х. Рийкоя, О син-<br>тезе 1,3-диолов. II. Синтез 1,3-диолов с двумя первич-<br>ными гидроксильными группами .....  | 41 |
| У.Ю. Мязорг, Цинк-медная пара в качестве вос-<br>танавливающего агента. I. Восстановление некоторых<br>енинолов и алкинолов.....   | 50 |
| Э.Р. Мыттус, Э.Х. Лоодмаа, Р.Х. Каск,<br>Некоторые факторы алкилирования сорбилацетата n-гек-<br>силмагнийбромидом. ....   | 55 |
| К.В. Лебедева, В.С. Васильева,<br>Г.Д. Щербакова, Н.И. Бочарова. Масс-<br>спектрометрическое исследование некоторых веществ<br>газового экстракта буровой муки короеда типографа....                             | 65 |

|   |     |
|---|-----|
| Т.И. Богданова, Г.И. Филимонов,<br>Стандартизация феромонных ловушек для яблонной<br>плодожорки. ....   | 71  |
| Л.К. Лейватегия, Результаты приме-<br>нения феромонных ловушек в борьбе с яблонной пло-<br>жоркой. ....   | 82  |
| М.И. Болдырев, С.Г. Добросердов,<br>Результаты сравнительных Испытаний препаративных<br>форм полового феромона яблонной плодожорки, лову-<br>шек и клеев для них. ....              | 88  |
| В.В. Мазина, Привлекательность синтетических<br>соединений для некоторых видов чешуекрылых на юго-<br>востоке Казахстана. ....  | 95  |
| Д.А. Колесова, Т.А. Рябчинская,<br>Испытывание синтетических половых аттрактантов<br>листоверток. ....  | 100 |
| Т.В. Иванова, И.И. Праля, А.П. Сазо-<br>нов, Синтетические половые феромоны листо-<br>верток, их применение для изучения видового сос-<br>тава и учета численности вредителей. .... | 111 |
| А.И. Быховец, Т.М. Беглякова, Ре-<br>зультаты полевого скрининга половых феромонов<br>листоверток. ....   | 118 |
| Е.В. Арутюнова, Предварительные данные<br>об испытании аттрактантов наземных совок. ....  | 124 |
| В.И. Кривохижин, Н.М. Злобина,<br>Э.Р. Мыттус, Испытание препаративных форм<br>синтетического полового феромона капустной совки<br>в Новосибирской области. ....                    | 130 |
| Л.С. Кейсер, Некоторые аспекты создания<br>препаративных форм с половыми феромонами насеко-<br>мых. ....  | 134 |

# CONTENTS

|   |    |
|---|----|
| G. Ozols, M. Bičevskis, E. Men-<br>niks, V. Gavelis, B. Jakaitis,<br>S. Mihkelson, H. Ūnāp, Results<br>of a Study of the Application of the Synthetic<br>Pheromone for the Spruce Bark Beetle in the<br>Baltic Area in 1981 . . . . . | 7  |
| T.P. Sadovnikova, Peculiarities in<br>the Application of Pheromones in the Bark Beetle<br>( <u>Ips typographus</u> ) Control in the Urals . . . .   | 17 |
| J. Viidalepp, Sex Pheromone for <u>Chara-<br/>eas graminis</u> L. (Lepidoptera, Noctuidae) . . . . .  | 21 |
| P.G. Tchmyr, Sex Attractiveness of E,E-8,10-<br>-dodecadienylacetate for the Males of Lucerne Moth<br>( <u>Laspeyresia medicaginis</u> Vl. Kuzn. (Lepidoptera,<br>Tortricidae)) . . . . .   | 24 |
| R. H. Kask, U.J. Mäeorg, Liquid Crystals<br>in Gas Chromatography of Pheromones and Their<br>Analogues . . . . .  | 26 |
| H.R.-J. Timotheus, Synthesis of 1,3-<br>-diols. I The Synthesis of 1,3-diols of the Struc-<br>ture $RCH_2CH(OH)CH(R)CH_2OH$ . . . . .   | 33 |
| H.R.-J. Timotheus, J.H. Riikojä,<br>Synthesis of 1,3-diols.II The Synthesis of 1,3-<br>-diols Having Two Primary Alcoholic Hydroxyl<br>Groups . . . . .   | 41 |
| U.J. Mäeorg, Zinc.-Copper Couple as a<br>Reducing Agent. I Reduction of Some Enynols and<br>Alkynols . . . . .  | 50 |
| E.R. Mõttus, E.H. Loodmaa, R.H.Kask,<br>On Some Factors of the Alkylation of Sorbylacetate<br>with n-Hexylmagnesiumbromide . . . . .  | 55 |
| K.V. Lebedeva, V.S. Vasilyeva,<br>G.D. Scherbakova, N.I. Bocharo-<br>va, Mass-Spectrometric Study of Gas Extract of<br><u>Ips typographus</u> Bark Beetle Frass. . . . .  | 65 |



|  |     |
|--|-----|
| T.P. B o g d a n o v a, G.I. F i l i m o n o v,<br>Standartisation of Pheromone Traps for the<br>Codling Moth . . . . .  | 71  |
| L.K. L e i v a t e g i j a, Results of the Use<br>of Pheromone Traps in the Control of the Codling<br>Moth . . . . .   | 82  |
| M.I. B o l d y r e v, S.G. D o b r o s e r d o v,<br>The Results of Trials of Traps, Glues and Various<br>Preparation Forms of Sex Attractants for the<br>Codling Moth . . . . .                                 | 88  |
| V.V. M a z i n a, The Attractivity of Some<br>Synthetic Sex-Attractants for Certain Species of<br>Lepidopterous Measured in South-East of<br>Kazakhstan . . . . .  | 95  |
| D.A. K o l e s o v a, T.A. R y a b c h i n s -<br>k a y a, Field Trials of Synthetic Sex-<br>-Attractants for the Leaf-Roller Moths . . . . .  | 100 |
| T.V. I v a n o v a, I.I. P r a l y a,<br>A.P. S a z o n o v, Synthetic Sex Pheromones for<br>the Leaf-Roller Moths and Their Use in Studying<br>the Composition and the Numbers of pest<br>populations . . . . . | III |
| A.I. B y k h o v e t s, T.M. B e g l y a k o v a,<br>Field trials of Sex Pheromones for the Leaf-Roller<br>Moths . . . . .   | II2 |
| E.V. A r u t y u n o v a, Preliminary Resutts<br>Field Trials of Sex Attractants in Noctuinae Control  | 124 |
| V.I. K r i v o k h i z h i n, N.M. Z l o b i n a,<br>E.R. M ö t t u s, Preparation Forms of Synthetic<br>Pheromone for the Cabbage Armyworm in Field Trials<br>in the Novosibirsk Region . . . . .               | 130 |
| L.S. K e i s e r, On Some Aspects of Creating<br>Preparation Forms Containing Insects Pheromones..   | 137 |

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ФЕРОМОНА  
КОРОЕДА ТИПОГРАФА В ПРИБАЛТИКЕ В 1981 ГОДУ

Г.Э. Озолс, М.Я. Бичевскис, Э.А. Менникс  
Научно-производственное объединение "Силава", Латвия

В.М. Гавялис, Б.Ю. Якайтис  
Литовский научно-исследовательский институт  
лесного хозяйства

С.Ю. Михкельсон, Х.А. Цунап  
Эстонский научно-исследовательский институт  
лесного хозяйства и охраны природы

С повышением дозы феромона на одну ловушку от 79 до 1585 мг увеличивается и эффективность ловушки. Оптимальная доза феромона в одном диспенсере 800 - 2000 мг. Из испытываемых материалов в качестве адсорбента феромона наиболее подходящий - каучук. С увеличением высоты барьера в воронкообразных барьерных ловушках более 50 см, при диаметре воронки 22 - 33 см, эффективность ловушки не повышается. Количество пойманных жуков существенно не зависит от количества барьеров в ловушке. Уже на расстоянии 10 м от очага короеда типографа на открытом месте эффективность ловушек в значительной мере уменьшается.

Короед типограф *Ips typographus* L. — наиболее опасный стволовый вредитель ели обыкновенной *Picea abies* Karst. Перспективным для ограничения численности короеда типографа признано применение синтетического феромона.

Самцы короеда типографа после заселения дерева или в атмосфере, насыщенной парами эфирных масел, выделяют транс-вербенол (ТВ), цис-вербенол (ЦВ), ипсдиенол (ИД), ипсенол (ИЕ) и метилбутенол (МБ) (2, 3). Наиболее подходящий для

практического применения синтетический феромон содержит МБ, ЦВ, ИД (3) или МБ, ЦВ и аналог ипсидиенола (АИД-1) (1).

Зарубежными фирмами выпускаются диспенсеры феромона короеда типографа и ловушки, которые широко применяются в защите леса. В 1979 г. в странах Скандинавии было использовано 920 000 ловушек с феромоном, при помощи которых было отловлено около 4,5 миллиардов жуков короеда типографа. В каждой цилиндрической гофрированной ловушке с отверстиями был помещен один диспенсер "Ипслуре", в состав которого входили МБ 1500 мг, ЦВ 70 мг и ИД 10 - 15 мг. В работе принимало участие более 20 000 человек (5). В странах Центральной и Западной Европы применяются диспенсеры "Феропракс" феромона короеда типографа, в состав которых входят МБ и ЦВ. Диспенсеры феромона применяются в цилиндрических ловушках с отверстиями, в воронкообразных барьерных ловушках или на ловчих деревьях (4).

В 1981 г. в ЛитНИИЛХ, НПО "Силава", ЭстНИИЛХОП, НИИгорлес, ВНИИЛМ и УкрНИИЗР были проведены опыты по уточнению состава и дозировок феромона, конструкций ловушек и диспенсеров.

#### Методика и материалы

Опыты были проведены в ельниках Прибалтики. Различные составы и дозировки феромона испытаны в лесных ольфактометрах, в воронкообразных барьерных ловушках, в цилиндрических гофрированных ловушках с отверстиями и на здоровых ловчих деревьях. Привлекательность диспенсеров различного типа, наполненных составом и дозировкой феромона, испытана в ловушках одинаковой конструкции. Опыты ставились по схеме вариант - эталон. Отношение количества пойманных жуков на вариант и на эталон в одновременном опыте принято за активность варианта. Видовой состав пойманных жуков, количество самцов и самок короеда типографа по вариантам опытов определены в лаборатории. Аттрактивность различных диспенсеров на ловчих деревьях сравнивали на основе количества входных отверстий короедов на 1 дм<sup>2</sup> поверхности коры.

Диспенсеры, составы и составные компоненты феромона для испытания исполнителям представлены Тартуским государственным университетом, ВНИИХСЭР и Щелковским филиалом ВНИИХСЭР. Ловушки различных конструкций изготовлены соисполнителями. Эталонные ловушки изготовлены согласно временной инструкции применения феромона короеда типографа.

### Результаты испытаний

Испытания разными соисполнителями проведены в условиях различной численности вредителя и при разной интенсивности лёта. На одну барьерную ловушку за сезон 1981 г. на диспенсерах состава МБ + ЦВ + АИД-I (160 + 16 мг на основе жевательной резины) в Литве поймано в среднем 6311 жуков короеда типографа, в Латвии - 1177 жуков.

Результаты испытания диспенсеров состава МБ + ЦВ + ИД в дозировках от 79 до 1858 мг представлены в таблице 1. Приблизительные оптимальные нормы расхода для МБ - 0,4 мг/час, для ЦВ и ИД - 0,02 мг/час (3). Повышение аттрактивности диспенсеров с увеличением доз феромона установлено для состава МБ + ЦВ + АИД-I. Результаты испытания феромона в ольфактометрах при расходе АИД-I от 0,1 до 10 мг/час на фоне МБ, спирта ацетиленового ряда (САР) и ЦВ представлены в таблице 2. Приблизительный расход АИД-I - не более 0,1 мг/час. В диспенсере, предназначенном для использования в течение 30 дней, приблизительное оптимальное количество АИД-I должно составить 30 - 80 мг, а общее количество компонентов феромона в одном диспенсере - от 800 до 2000 мг.

Для уточнения роли изомеров ТВ и вербенон (ВВ) в качестве составных компонентов феромона короеда типографа были проведены опыты с малыми дозировками феромона. Результаты испытания диспенсеров с различными составами феромона в ловушках приведены в таблице 3. На основе представленных данных можно сказать, что все испытанные диспенсеры феромона являются аттрактивными для короеда типографа. Какие из них более аттрактивны, сказать трудно, так как результаты испытания, полученные разными соисполнителями и ловушками разного типа, неодинаковые. Аттрактивность феромонного сос-



Таблица 1

Результаты испытания диспенсеров феромонного состава  
МБ + ЦВ + ИД в ловушках (ЛитНИИЛХ, II. 06 - 01. 09. 81)

| Доза феромо-<br>на на одну<br>ловушку<br>(в мг) | Соотношение<br>компонентов<br>феромона | Адсорбент, из-<br>готовитель | Количество пой-<br>манных жуков (в<br>среднем на ло-<br>вушку) |                   |
|---|--|------------------------------|--|-------------------|
|   |  |                              | штук   | в % от<br>эталона |
| 79  | 150:7:1                                | жев.рез., ТГУ                | 277  | 100               |
| 158   | 150:7:1                                | жев.рез., ТГУ                | 328  | 118               |
| 237   | 150:7:1                                | жев.рез., ТГУ                | 669  | 242               |
| 316   | 150:7:1                                | жев.рез., ТГУ                | 1251   | 452               |
| 395   | 150:7:1                                | жев.рез., ТГУ                | 1340   | 484               |
| 1585  | 150:7:1,5                              | "Ипслуре"<br>оригин.         | 10338  | 3732              |

Таблица 2

Результаты испытания АИД-1 на фоне МБ + САР + ЦВ  
в ольфактометрах (НПО "Силава", 29. 05. 81.)

| АИД-1 | Расход в мг/час |     |      | Кол-во<br>повто-<br>рений | Количество пойманных<br>жуков |                   |
|-------|-----------------|-----|------|---------------------------|-------------------------------|-------------------|
|       | МБ              | САР | ЦВ   |                           | штук                          | в % от<br>эталона |
| 0     | 0,4             | 0,5 | 0,04 | 4                         | 35                            | 100               |
| 0,1   | 0,4             | 0,5 | 0,04 | 4                         | 45                            | 129               |
| 1     | 0,4             | 0,5 | 0,04 | 4                         | 45                            | 129               |
| 10    | 0,4             | 0,5 | 0,04 | 4                         | 36                            | 103               |

тава несколько снижается при добавке (-)ВБ и (-)ТВ, но в та-  
ком случае доля самцов среди пойманных жуков увеличивается.

Результаты испытания некоторых диспенсеров феромона на  
ловчих деревьях приведены в таблице 4. Все испытанные дис-  
пенсеры оказались аттрактивными для короеда типографа. Са-  
мые лучшие результаты получены при применении феромона МБ +

Таблица 3

Результаты испытания диспенсеров феромонов в ловушках (диспенсеры на основе жевательной резины в ламинированной бумаге, поверхность 15 см<sup>2</sup>, изготовлены в ТГУ)

| Состав<br>феромона    | Кол-во компонен-<br>тов феромона (в мг) | Кол-во пойманных жу-<br>ков (в среднем на од-<br>ну ловушку) |                                      |                             | Процент пойман-<br>ных самцов |      |
|-----------------------|---|--|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------|
|                       |   | НПО "Силава"<br>12-28 мая                                    | ЛитНИИЛХ<br>9-12 мая                 | НПО<br>"Сила-<br>ва"        | ЛитНИИЛХ                      |      |
|                       |   | Барьер-<br>ные ло-<br>вушки                                  | Гофри-<br>рован-<br>ные ло-<br>вушки | Барьер-<br>ные ло-<br>вушки |                               |      |
| 1                     | 2                                       | 3  | 4                                    | 5                           | 6                             | 7    |
| МБ + ЦВ + ТВ          | 75 + 2 + I                              | 272  | 16                                   | 548                         | 52,6                          | 55,9 |
| МБ + ЦВ               | 75 + 3,5                                | 321  | 21                                   | 880                         | 51,8                          | 50,8 |
| САР + ЦВ              | 75 + 3,5                                | 518  | 12                                   | 1253                        | 43,9                          | 54,8 |
| САР + ЦВ + ИД         | 75 + 3,5 + 0,5                          | 564  | 17                                   | 1841                        | 50,5                          | 56,2 |
| САР + ЦВ + АИД        | 75 + 3,5 + I                            | 433  | 24                                   | 862                         | -                             | 60,7 |
| МБ + ЦВ + (-)ТВ + ИД  | 75 + 2 + I + 0,5                        | 179  | 32                                   | 1238                        | 39,6                          | 55,5 |
| МБ + ЦВ + (+)ТВ + ИД  | 75 + 2 + I + 0,5                        | 371  | 19                                   | 755                         | -                             | 52,1 |
| САР + ЦВ + (+)ТВ + ИД | 75 + 2 + I + 0,5                        | 334  | 10                                   | 2383                        | -                             | 49,9 |
| МБ + ЦВ + (-)ВБ + ИД  | 75 + 2 + I + 9,5                        | 235  | 13                                   | 569                         | -                             | 60,3 |
| МБ + ЦВ + (+)ВБ + ИД  | 75 + 2 + I + 0,5                        | -  | -                                    | 1513                        | -                             | 42,1 |
| САР + ЦВ + (+)ВБ + ИД | 75 + 2 + I + 0,5                        | 90 <sup>x</sup>  | 7                                    | 908                         | 44,1                          | 53,6 |

<sup>x</sup> Продолжительность опыта с 18 до 28 мая.

Таблица 3 (продолжение)

| I                              | 2                    | 3               | 4  | 5    | 6    | 7    |
|--------------------------------|----------------------|-----------------|----|------|------|------|
| МБ + ЦВ + (-)ВБ + (-)ТВ + ИД   | 75 + 2 + I + I + 0,5 | 66 <sup>x</sup> | 3  | 366  | 57,1 | 61,6 |
| МБ + ЦВ + (+)ВБ + (+)ТВ + ИД   | 75 + 2 + I + I + 0,5 | 63 <sup>x</sup> | 11 | 725  | 42,7 | 55,6 |
| САР + ЦВ + (+)ВБ + (+)ТВ + ИД  | 75 + 2 + I + I + 0,5 | 57 <sup>x</sup> | 0  | 437  | 56,6 | 51,7 |
| САР + ЦВ + (+)ВБ + (+)ТВ + АИД | 75 + 2 + I + I + I   | 23 <sup>x</sup> | 4  | 467  | 52,8 | 57,4 |
| МБ + ЦВ + (+)ВБ + (+)ТВ + АИД  | 75 + 2 + I + I + I   | 61 <sup>x</sup> | 8  | 1971 | 38,3 | 54,7 |
| САР + ЦВ + (-)ВБ + (-)ТВ       | 75 + 2 + I + I       | 51 <sup>x</sup> | 10 | 586  | 49,5 | 54,2 |

<sup>x</sup> Продолжительность опыта с 18 по 28 мая.

Таблица 4

Результаты испытания диспенсеров феромона на ловчих деревьях. Адсорбенты феромона:  
 бумажные салфетки (изготовленные в ВНИИХСЗР) или основа жевательной резины  
 (изготовленные в ТГУ) (ЭстНИИЛХОП, лёт первого поколения короеда)

| Состав<br>феромона | Кол-во компонентов<br>(в мг) | Адсорбент              | Кол-во повтор-<br>ностей | Кол-во входных от-<br>верстий поверхнос-<br>ти коры |                 |              | Процент заселен-<br>ных де-<br>ревьев |
|--------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------|---|-----------------|--------------|---------------------------------------|
|                    |                              |                        |                          | В сред-<br>нем                                      | Мини-<br>мальн. | Мак-<br>сим. |                                       |
| МБ + ЦВ + ИД       | 75 + 3,5 + 0,5               | жев.                   | 20                       | 2,2   | 0,3             | 4,1          | 100                                   |
| МБ + ЦВ + ИД       | 75 + 3,5 + 0,5               | бумага<br>160 x 110 мм | 16                       | 0,5   | 0               | 3,6          | 43,8                                  |
| МБ + ЦВ + ИД       | 75 + 3,5 + 0,5               | бумага<br>160 x 220 мм | 20                       | 1,7   | 0               | 5,6          | 90,0                                  |
| МБ + ЦВ + АИД      | 80 + 8 + 8                   | жев.                   | 25                       | 1,1   | 0               | 4,0          | 84,0                                  |
| МБ + ЦВ + ТВ       | 75 + 2 + 1                   | жев.                   | 20                       | 1,8   | 0               | 4,4          | 95,0                                  |
| МБ + ЦВ            | 75 + 3,5                     | жев.                   | 10                       | 1,8   | 0,1             | 4,2          | 100                                   |
| САР + ЦВ           | 75 + 3,5                     | жев.                   | 20                       | 1,6   | 0               | 3,6          | 95,0                                  |



Таблица 5

Результаты испытания диспенсеров с разными адсорбентами феромона в барьерных ловушках. Адсорбенты феромона: бумажные салфетки (изготовленные в ВНИИХСЭР), поролон, каучук и основа жевательной резины (изготовление в ТГУ), (Эст. НИИЛХОП, начало опыта II. 05. 81.).

| Состав<br>феромона | Кол-во ком-<br>понентов<br>(в мг) | Адсор-<br>бент | Кол-во<br>повтор-<br>ностей | Количество пойманных жуков |       |       |       |       |      |     | Всего | % от<br>эталона |
|--------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-----|-------|-----------------|
|                    |                                   |                |                             | 13.05                      | 15.05 | 18.05 | 20.05 | 27.05 | 4.06 |     |       |                 |
| МБ + ЦВ + ИД       | 75+3,5+0,5                        | жев.           | 3                           | 289                        | 17    | 4     | 2     | 1     | 0    | 313 | 100   |                 |
| МБ + ЦВ + ИД       | 75+3,5+0,5                        | порол.         | 3                           | 381                        | 66    | 29    | 21    | 15    | 1    | 513 | 163,9 |                 |
| МБ + ЦВ + ИД       | 75+3,5+0,5                        | бумага         | 3                           | 2                          | 0     | 1     | 0     | 0     | 0    | 3   | 1,0   |                 |
| САР + ЦВ + АИД     | 75+3,5+1                          | жев.           | 3                           | 79                         | 2     | 0     | 0     | 2     | 0    | 83  | 100   |                 |
| САР + ЦВ + АИД     | 75+3,5+1                          | каучук         | 3                           | 144                        | 51    | 24    | 27    | 16    | 1    | 263 | 316,9 |                 |
| МБ + ЦВ            | 75+3,5                            | жев.           | 3                           | 78                         | 4     | 0     | 3     | 1     | 0    | 86  | 100   |                 |
| МБ + ЦВ            | 75+3,5                            | каучук         | 3                           | 348                        | 73    | 59    | 45    | 30    | 7    | 462 | 537,2 |                 |

+ ЦВ + ИД (75 + 3,5 + 0,5 мг) на основе жевательной резины, однако дисперсия плотности поселения короедов большая при применении любых вариантов диспенсеров. Из таблицы 4 видно, что бумажные салфетки размерами 160 x 220 мм более пригодны в качестве адсорбента феромона МБ + ЦВ + ИД (75 + 3,5 + 0,5 мг), чем салфетки размерами 160 x 110 мм.

Для сравнения некоторых материалов в качестве адсорбента феромона проведены 3 серии опытов в барьерных ловушках. Наиболее подходящим адсорбентом оказался каучук (таблица 5). Диспенсеры, в которых адсорбентом служил каучук, сохраняли аттрактивность в течение длительного периода времени. Довольно хорошие результаты получены и с применением поролон.

В ЭстНИИЛХОП проведены опыты для выяснения оптимальной высоты барьера и количества барьеров в ловушке. В опытах применяли воронкообразные ловушки диаметром 33 см с одним или двумя барьерами шириной 21,5 см и высотой 30, 50 или 70 см. Из таблицы 6 видно, что с увеличением высоты барьера количество пойманных жуков (эффективность ловушки) уменьшается, а существенной разницы в эффективности однобарьерных ловушке нет.

Таблица 7

Количество жуков, пойманных барьерными ловушками разного типа (ЭстНИИЛХОП, II. 05 - I3. 07. 81.)

| Тип ловушки   | Кол-во повторностей | Высота барьера |       |       | Всего |
|---------------|---------------------|----------------|-------|-------|-------|
|               |                     | 30 см          | 50 см | 70 см |       |
| Однoбарьерные | 4                   | 1373           | 1075  | 959   | 3407  |
| Двухбарьерные | 4                   | 1195           | 1180  | 998   | 3373  |
| В с е г о :   | 8                   | 2568           | 2255  | 1957  | 6780  |

По данным испытаний ЛитНИИЛХ оптимальная высота барьеров для воронкообразных ловушек диаметром 22 см составляет 40 см. Эффективность их примерно в два раза больше, чем эффективность ловушек с барьерами высотой 30 см. На расстоянии более 10 метров от очага короеда типографа на открытом

месте эффективность барьерных ловушек снижается на 15%. Наиболее эффективными оказались ловушки Борегарда с отверстиями и дополнительной воронкой с оригинальным диспенсером, содержащим 1585 мг феромона.

#### Л и т е р а т у р а

1. Озолс Г., Бичевскис М. В сб.: Роль дендрофильных насекомых в таежных экосистемах, Красноярск, 1980, 100-102.
2. Bakke A., . Naturwissenschaften, 1976, 63 (2), 92.
3. Bakke A., Fryen P., Skattebol L., Naturwissenschaften, 1977, 64 (2), 98-99.
4. Egger A., Donaubaue E., Ferenzy J., Allgemeine Forstzeitung, 1980, 91 (6), 159-162.
5. Lie R., Bakke A., Practical results from the mass trapping of *Ips typographus* in Scandinavia, 1979. Sarpsborg, 1980, 1-17.

#### RESULTS OF A STUDY OF THE APPLICATION OF THE SYNTHETIC PHEROMONE FOR THE SPRUCE BARK BEETLE IN THE BALTIC AREA IN 1981

G.Ozols, M.Bičevskis, E.Menniks, V.Gavelis, B.Jakaitis,  
S.Mihkelson, H.Ūmap

#### S u m m a r y

All the pheromone compounds studied in 1981 were attractive for the spruce bark beetle (*Ips typographus* L.) both in various traps and traps trees. With the increasing of the dose of pheromone in the dispenser, the number of beetles caught increased. Caoutchouc proved to be the best adsorbent among the substances tested. raising the panel in the funnel traps more than 50 cm did not improve the effectiveness of the traps. The effectiveness of funnel traps did not depend on the number of panels in the trap.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АТТРАКТАНТОВ КОРЕЕДА  
ТИПОГРАФА В УСЛОВИЯХ УРАЛА

Т.П. Садовникова

Всесоюзный НИИ лесоводства и механизации лесного хозяйства

Гористая местность, континентальный климат, тип леса и поведение короеда типографа на Урале обуславливают неоднородность популяции, что вызывает два четких пика основного лёта жуков с разрывом между ними около двух недель. В целях их массового отлова целесообразно применять феромоны или в клеевых ловушках, на деревьях некормовой породы, на плавающих устройствах или в ловушках на деревьях, запланированных под рубку в летнее время.

В 1979–81 гг. ВНИИЛМ проводил полевые испытания в Подмосковье и на Урале, используя в качестве компонентов аттрактанта короеда типографа цис-вербенол и ипсидиенол, синтезированные в Тартуском университете, аналог ипсидиенола изготовления ВНИИХСЗР и метилбутенол. Эти вещества наносили на различные субстраты (целлюлоза в виде салфетки, жевательная резина, клей). С помощью аттрактантов определяли сравнительную активность различных смесей, оптимальное соотношение компонентов и их дозировки в диспенсерах.

Кроме того, с помощью диспенсеров с аттрактантами проводилась разработка технологических приемов использования их на Урале (Пермская область), т.е. в гористой местности с континентальным климатом со своими типами леса и поведением короедов, а также проверка "Временных методических указаний по применению феромона для надзора и защиты еловых насаждений от короеда типографа".

В связи с разной экспозицией склонов в Пермской области неодинаков прогрев почвы весной и вылет из нее жуков. По этой же причине различно протекает и развитие популяции,



что обуславливает разнокачественность зимующих жуков. Эта неоднородность популяции в Пермской области вызывает два четких пика лёта жуков с разрывом между ними около двух недель. В Московской области такой ступенчатости вылета не наблюдается. После наступления теплой погоды вылетают все жуки, а второй пик бывает значительно позднее и вызывается уже закладкой сестринского поколения. Благодаря наличию двух пиков основного лёта жуков в Пермской области имеется возможность оценивать численность в насаждении по отлову жуков с аттрактантами в первый пик с тем, чтобы в случае необходимости проводить защитные мероприятия в период второго пика основного лёта, а также при закладке сестринского поколения и лёта молодых жуков.

Еловые насаждения в опытных участках на Урале расположены на склонах различной высоты и крутизны и не образуют сплошных массивов на больших площадях, перемежаясь сосняками и лиственными насаждениями. Ельники в большинстве находятся в условиях напряженного водного баланса, возникающий дефицит влаги способствует развитию очагов короеда типографа. Этому благоприятствует также и пересеченность местности оврагами, т.к. в результате сильных ветров и паводков весной происходят большие вывалы деревьев.

В связи с разбросанностью участков ели в насаждениях и необходимостью контроля в каждом из них для определения численности короедов с помощью аттрактантов применялись ловушки уменьшенных размеров: барьерная и клеевая, т.к. в этом случае применение цилиндрических и больших барьерных было бы экономически невыгодным. Клеевые ловушки использовали (и с увеличенным клеевым основанием) с таким расчетом, чтобы они отлавливали не только проникающих в них жуков, но и отскакивающих от их корпуса. В этом варианте по уловистости на единицу площади ловушки, она не уступала ни цилиндрической, ни большой барьерной.

Испытания во всех типах ловушек (цилиндрические, барьерные, клеевые) показали значительную аттрактивность смеси метилбутенол, цис-вербенол, ипсдиенол (или его аналог) в соотношении компонентов 10 : 1 : 1 и дозировке 192 мг (160, 16

и 16 мг). Увеличение дозировок отдельных компонентов в смеси показало целесообразность повышения дозы цис-вербенола в 4 раза, от увеличения других компонентов уловистость ловушек не изменялась.

Сравнение препаративных форм, испытанных в ловушках с небольшим клеевым основанием, показало, что аттрактивность жевательной резины достоверно выше целлюлозы при вероятности 0,99. В период массового лёта жуков весной I ловушка с жевательной резиной отловила  $1216,3 \pm 94,6$ , а целлюлоза -  $735,0 \pm 70,4$  жуков. По данным дисперсионного анализа факториальная дисперсия между препаративными формами была больше случайной, а при сравнении уловистости отдельных ловушек с одной препаративной формой превалирует фактор случайности, а достоверное влияние места расположения ловушки отсутствует. Однако уже через 10 дней замененные местами ловушки с этими препаративными формами по уловистости достоверно не отличались: резина -  $395,8 \pm 203,0$ , а целлюлоза -  $446,0 \pm 181,0$ .

Хорошие результаты дало использование аттрактантов при непосредственном нанесении их в клей. Компоненты аттрактивной смеси сохраняли свою активность в клеевых ловушках более месяца, а при хранении в упакованном виде - более 6 месяцев. Количество отлавливаемых жуков одной клеевой ловушкой в период массового весеннего лёта при среднесуточной температуре от 13 до 21°C составляло 111,3 жуков в день. Для препаратов ипслур и феропракс эти цифры были значительно выше, но и дозировка компонентов в них во много раз выше. Показателем отлова на одну ловушку в день в противоположность кумулятивному отлову за 30 дней будет удобнее пользоваться при обследовании насаждений лесопатологическими экспедициями, продолжительность пребывания которых в обследуемом районе не превышает 20 дней.

Для борьбы с короедом типографом в условиях Урала целесообразно сочетание всех лесохозяйственных приемов для повышения устойчивости насаждения к вредителю и всех способов применения аттрактантов.

Результаты наших испытаний показали возможность исполь-

зования в целях массового отлова типографа следующими способами:

1. Применение клеевых ловушек с увеличенным основанием.
2. Использование аттрактантов на деревьях некормовой породы, например, на сосне.
3. Размещение аттрактантов в плавающих устройствах на водной поверхности, которая служит неограниченным вместилищем жуков и не требует ухода (запруды, ручьи, лужи).
4. Применение аттрактантов на деревьях, запланированных под рубку в летнее время, в том числе с одновременным использованием на этих деревьях цилиндрических ловушек.

В 1981 г. проводился опыт использования аттрактантов в целях массового отлова молодых жуков с помощью ловушек. Было отловлено 112 тыс. жуков на 1 га опытного участка. Однако выяснилось, что запас жуков на 69 заселенных деревьев на этом участке составил около 500 тысяч. Аттрактанты было бы целесообразно использовать в 1980 году, когда на этом участке было только 12 заселенных деревьев, т.е. около 80 тыс. жуков.

Если допустить энергию размещения типографа, равную 2, а величину естественного отпада - 5 деревьев (2%), то для подавления популяции до уровня, не ощутимого экономически при уловистости ловушек в 5000 жуков, потребовалось бы еще в предыдущем году около 12 ловушек/га. Поэтому в 1981 году при значительном размножении короеда типографа в условиях жаркой и засушливой погоды применение аттрактантов не было бы экономически выгодным.

За весь период весеннего и сестринского лета жуков отлов их во все типы ловушек составлял немногим более 2000, что, согласно методическим указаниям, говорит о возможности проведения защитных мероприятий с помощью аттрактантов. Однако с хозяйственной точки зрения это насаждение уже подлежит сплошной рубке, т.е. выборочная рубка 69 заселенных деревьев на 1 га приведет к полному расстройству насаждения.

Следовательно, существующие показатели по отлову жуков в ловушки является слишком высоким для использования их в качестве критерия необходимости защитных мероприятий с по -

мощью аттрактантов. Возможно, что это проявилось только в условиях засушливого лета, ослабившего насаждение, и жаркой погоды, благоприятствовавшей развитию жуков. При обычной погоде не исключено, что количество заселенных деревьев осталось бы на прежнем уровне, но вероятность таких экстремальных условий необходимо учитывать.

В дальнейшую задачу ВНИИЛМ входит определение эффективности защитных мероприятий с помощью аттрактантов.

PECULIARITIES IN THE APPLICATION OF PHEROMONES IN THE  
BARK BEETLE (*IPS TYPOGRAPHUS*) CONTROL IN THE URALS

T.P. Sadovnikova

S u m m a r y

The mountainous relief and the continental climate of area as well as the type of forest and the peculiarities in the behaviour of the bark beetle (*Ips typographus*) account for the heterogeneity of beetle population in the Urals. The main flight of the beetle is characterized by two peaks with a two-week interval in between. Sex-attractant glue-traps, attractant on trees the beetle does not feed on, floating traps, and traps on trees to be felled in summer can be recommended as they guarantee the capture of the bulk of the beetle population.

УДК 595.786

ПОЛОВОЙ АТТРАКТАНТ ДЛЯ ТРАВЯНОЙ СОВКИ *CHARAEAS GRAMINIS* L.  
(LEPIDOPTERA, NOCTUIDAE)

Я. Вийдалепп

Институт зоологии и ботаники АН ЭССР

Сравнивались разные типы ловушек с половым аттрактантом ХС-183, на который активно прилетали самцы травянистой совки. Основным привлекающим компонентом является цис-II-гексадиннал. Ловушки с половым феромо-

ном следует выставлять на открытых местах в 0,5-1,0 м над почвой с последней декады июля месяца.

При сравнительном испытании различных феромонных смесей, изготовленных в ТГУ, в полевых условиях летом 1981 года в Южной Эстонии оказалось, что одна из феромонных ловушек, предназначенных для вылова хлопковой совки с аттрактантом ХС-183 22 июля в большом количестве была облеплена самцами совки *Charaeas graminis* L. Вид приведен в литературе как вредитель луговой и пастбищной растительности (Словарь-справочник энтомолога, 1955). (I) .

Половой феромон ХС-183 содержит 3,7 мг смеси, состоящей из  $\frac{2,5}{3,7} \cdot 100\%$  цис-II-гексадеценала (I) и  $\frac{0,8}{3,7} \cdot 100\%$  гексадеценилацетата (II). Как показали сравнительные испытания аттрактанта МБ-2, содержащего 2 мг чистого вещества II, привлекающим компонентом вероятнее всего является цис-II-гексадеценал.

Аттрактант нанесен на внутреннюю поверхность резиновой трубочки длиной 15 мм и внутренним диаметром 5 мм.

Серия новых ловушек была выставлена 27.УП. - с учетом того, что самцы *C. graminis* летают сравнительно низко над травянистой растительностью открытого и культурного ландшафта - в разных соответствующих станциях: на краю леса, на сенокосе и в огороде. Визуально лёт рассматриваемого вида был замечен вечерами во всех этих станциях. Ловушки были расставлены на разных высотах над землей (2 - на высоте 0,5 м над землей, 2 - на 1 м и 1 - на высоте 2 м).

Через сутки (28.УП) в ловушке, вывешенной на уровне вершины травянистых растений (0,5 м) в заболоченной части сенокоса, оказалось 14 экз. травяной совки, на сухом лугу (0,5 м) и в огороде (1,0 м/над почвой) оказалось по 3 экз. и только вывешенная на ветке березы (2 м над землей) еще несколько дней оставалась пустой. По-видимому, бабочки в нормальную погоду поднимались на такую высоту не ранее нескольких теплых ночей в начале августа, когда активность их была стимулирована погодными условиями. К концу испытаний

(I2.Уш) во всех ловушках было по 30-35 экз. травяной совки.

Следовательно, аттрактант ХС-183 или вернее его компонент цис-II-гексадеценал является эффективным средством для вылова *C. graminis* L. Ловушки следует вывешивать в 0,5 ... 1,0 м над почвой, на уровне вершин травянистой растительности или выше.

Испытывались разные типы ловушек;

- а) типа атракон - А, с общей площадью клейкой поверхности около  $200 \text{ см}^2$  и с двумя входными отверстиями по  $7,5 \text{ см}^2$ ;
- б) цилиндры из того же материала длиной 23 см и диаметром II см, с двумя входными отверстиями по  $34 \text{ см}^2$  и с клейкой поверхностью около  $320 \text{ см}^2$ ;
- в) картонный цилиндр длиной II см и диаметром 9 см, с общей площадью клейкой поверхности около  $200 \text{ см}^2$  и с двумя входными отверстиями в  $9 \text{ см}^2$ .

Оказалось, что размеры входных отверстий не влияют на эффективность ловушки, как и тип последней. Лимитирующей оказалась площадь клейких поверхностей. В ловушке с I6 экз -земплярами совок на  $200 \text{ см}^2$  клея в третий вечер работы наблюдался повторный влёт и вылет бабочек; постепенно количество прилипших совок все же увеличивалось до 35 экз. По-видимому, слой клея в ловушке при попадании туда более I экземпляра совок на  $10 \text{ см}^2$  (клея) покрывается как телами совок, так и их чешуйками, остающимися на клее во время их влёта в ловушку и порхания там до окончательной фиксации, и эффективность ловушки (не феромона) уменьшается.

На практике, при высокой численности травяной совки, когда численность совок в ловушке начинает приближаться к I экз/ $10 \text{ см}^2$ , можно выставлять добавочные ловушки или менять клейкие части ловушек, или же пользоваться крупногабаритными ловушками.

Лёт бабочек *C. graminis* в условиях Эстонской ССР длится с последних чисел июня по первые дни сентября, пик лёта - с третьей декады июля до середины августа. Это и сроки пользования половыми аттрактантами для регулирования численности *Charaеas graminis* L. в случае их вредоносности.

Автор выражает искреннюю благодарность Э.Мыттусу и

М. Лаанмаа за комментарии по химической природе изученных половых аттрактантов и за техническую помощь при проведении опытов.

### Л и т е р а т у р а

И. Щеглов В.Н. (ред.) Словарь-справочник энтомолога. М.-Л., 1955, 451 с.

SEX PHEROMONE FOR CHARAEAS GRAMINIS L. (LEPIDOPTERA,  
NOCTUIDAE)

J. Viidalepp

### S u m m a r y

Five pheromone traps with 3.7 mg of a composition of  $\frac{2.5}{3.7}$  . 100% cis-11-hexadecenal (I) and  $\frac{0.8}{3.7}$  . 100% cis-11-hexadecenylacetate (II) caught 30-35 male moths of *Charaeas graminis* each during the last decade of July and the first of August, 1981. The first ingredient seems to be the sex pheromone proper for this species as the traps baited with the second substance only failed to attract any moths.

When the traps had caught approximately 1 specimen per 10 cm<sup>2</sup> of the trap inner surface the effectiveness of the traps diminished due to the wing dust and caught moths. It seems that the best height for the traps to be hung is at grass tops, i.e. 0.5 ... 1.0 m above the ground.

О ПРИВЛЕКАТЕЛЬНОСТИ Е,Е-8,10-ДОДЕКАДИЕНИЛАЦЕТАТА  
ДЛЯ САМЦОВ ЛЮЦЕРНОВОЙ ПЛОДОЖОРКИ *Laspeyresia*  
*medicaginis* Vl.Kuzn. (Lepidoptera, Tortricidae)

Н.Г. Чмырь

Всероссийский научно-исследовательский  
институт защиты растений

Половой феромон гороховой плодожорки показал высокую аттрактивность в отношении самцов родственного вида - люцерновой плодожорки.

Половой феромон самок гороховой плодожорки *Laspeyresia nigricana* F. (E,E-8,10-додекадиенилацетат) (1, 2), показал высокую аттрактивность в отношении самцов родственного вида - люцерновой плодожорки *Laspeyresia medicaginis* Vl.Kuzn, являющейся серьезным вредителем семенной люцерны (3).

В СССР додекадиенилацетат синтезирован в Тартуском государственном университете и содержит 92% ацетата E,E-8,10 додекадиенола. Раствором его в гексане пропитывали отрезки резиновой трубки диаметром 5 мм и длиной 15 мм. Полученные препаративные формы с разным количеством феромона помещали в ловушки. Ловушка представляет собой бумажный стакан, применяемый для расфасовки творога, высотой 11 см, диаметром дна 7,5 см, крышки 10 см. Диаметр отверстий в дне и крышке 4,5 см.

Ловушки укрепляли на кольях и помещали на посевах гороха и люцерны на уровне верхушек растений. Расстояние между ловушками 30 м. Повторность 5-кратная.

В 1979 г. в период с 28 июня по 5 мая ловушки отловили 855 самцов гороховой плодожорки, с 6 по 13 июля - 852.

Количество отловленных самцов в ловушках увеличивалось при повышении концентрации додекадиенилацетата (см.табл.1).

Таблица I

Улов самцов люцерновой плодожорки в ловушки с додекадиенилацетатом

| Количество додекадиенилацетата | Отловлено в среднем на ловушку, 1979г. |           |
|--------------------------------|--|-----------|
|                                | 28 июня-5 июля                         | 6-13 июля |
| 1 мг                           | 35                                     | 31        |
| 2 мг                           | 67                                     | 49        |
| 5 мг                           | 89                                     | 91        |

Исходя из этого можно утверждать, что попадание самцов люцерновой плодожорки в ловушки не случайно.

В 1980 г. каждая ловушка с 3 мг полового феромона го-



роховой плодоярки на люцерне за 23 дня отловили в среднем по 147 самцов люцерновой плодоярки.

В 1979 г., когда люцерновая плодоярка размножалась в массе, в сборах на ловушки она доминировала, составляя 88-98% от общего количества самцов гороховой и люцерновой плодоярок. В 1980 г. в различных опытах с половым феромоном гороховой плодоярки составила она только 67%.

Следовательно, можно предположить, что додекадиенил - ацетат является половым феромоном (или по крайней мере его основным компонентом) у люцерновой плодоярки.

### Л и т е р а т у р а

1. Macaulay, E.D.M. Plant Pathology, 1977, 26, (4).
2. Чмырь П.Г., Колесова Д.А., Мыттус Э.Р. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. Тарту, вып. 545, 1980, 43.
3. Данилевский А.С., Кузнецов В.И. Фауна СССР. Насекомые чешуекрылые, т. 5, (1), Л., 1968.

SEX ATTRACTIVENESS OF E,E-8,10-DODECADINIYLACETATE FOR THE  
MALES OF THE LUCERNE MOTH LASPEYRESIA MEDICANIS VL.KUZN.  
(LEPIDOPTERA, TORTRICIDAE)

P.G. Tehmyr

### S u m m a r y

The sex pheromone for the pea moth tested in field trials proved highly attractive for the males of the related species of the lucerne.

### ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ФЕРОМОНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Р.Х.Каск, У.Ю.Мяэорг

Тартуский государственный университет

Найдена нематическая неподвижная жидкая фаза для газовой хроматографии, способная разделить геометрические изомеры сопряженных диеновых соединений. Даны

эмпирические критерии поведения соединений в колонке в зависимости от структуры молекулы. Разработана методика экспрессанализа препаративных форм феромонов.

Для газохроматографического разделения геометрических изомеров алкенолов и алкадиенолов до последнего времени использовались в основном капиллярные колонки (1). Лестером (2) впервые показано, что 4,4'-азоксидиннамат (смектический жидкий кристалл) в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ) проявляет высокую селективность при разделении Z- и E-изомеров алкенил- и алкадиенилацетатов.

На нематической НЖФ 4-(п-метоксициннамокси)-4'-метоксиазобензоле с успехом разделились и изомеры алкенолов (3).

В случае изотропных НЖФ разделение веществ основывается на различиях в их электронной структуре. На жидких кристаллах происходит разделение на основе различной способности молекулы проникнуть в кристаллическую решетку жидкого кристалла (4). Эта способность хорошо характеризуется отношением "длины" и "ширины" молекулы, а также и временем удерживания. Обнаружено, что у моноенов Z,E-изомеры элюируются раньше E-изомеров, а в случае диенов изомеры выходят в следующем ряду: Z,E; E,Z; Z,Z; E,E (2,3). Для разделения Z,E-изомеров использовалась и холестерическая НЖФ-холестерилциннамат (5). Данные об анализе препаративных форм феромонов на жидких кристаллах отсутствуют.

Для разделения изомеров нами выбрана легкодоступная нематическая НЖФ I,4-бис-(4-н-пентилоксибензоилокси)бензол. Изучались возможности и ограничения применения этой фазы при анализе феромонов насекомых. Предварительные данные опубликованы в работах (6,7). Для более подробного понимания процесса разделения изучалось и влияние длины цепи и размещение диенового блока в цепи на разделительную способность НЖФ.

#### Экспериментальная часть

Анализы проводили на хроматографе "Вырухром" А-1 с ПИД, колонка стеклянная 3 м x 3 мм. Жидкий кристалл - I,4-бис-(4-н-пентилоксибензоилокси)бензол (нематическая фаза I45-222°C (8)) наносился на Хроматон N-AW-DMCS (0,125-0,160мм)

в количестве 10% (растворитель хлороформ). Колонку кондиционировали в токе азота с программированием температуры от 100 до 220°C в течение 4 часов.

Структура синтезированных соединений проверялась ИК и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопией.

Препаративные формы (ПФ) были получены нанесением раствора феромона на внутреннюю поверхность медицинской резиновой трубки (ГОСТ 3399-76) длиной 20 мм. Опыты по исследованию процесса изомеризации феромона на ПФ проводились при 40°C в темноте в воздушном термостате. Для анализа ПФ резали на маленькие кусочки и феромон извлекался гексаном. Из гексана феромон экстрагировали метанолом и проанализировали непосредственно.

#### Обсуждение результатов

При изучении работоспособности НЖФ в нематической области найдено, что с повышением температуры селективность фазы относительно изомеров падает. Так, изомеры 7,9-додекадиенилацетата разделялись при 180°C гораздо хуже, чем при 142°C. Это объясняется более низким содержанием кристаллов в НЖФ при 180°C. По свойствам жидкие кристаллы при высоких температурах приближаются к изотропным НЖФ (9). Самую высокую селективность и эффективность (до 4 тыс. теоретических тарелок) колонки удалось достигнуть у нижнего предела температуры нематической фазы. Данная фаза работает и в переохлажденном состоянии. Порядок выхода изомеров у всех изученных соединений оказался одинаковым — Z,E; E,Z; Z,Z;E,E. Полное совпадение этих данных с предыдущими (2,3) подтверждает, что порядок выхода изомеров определяется геометрией молекулы, а не структурой жидкокристаллической НЖФ. Данные о разделении некоторых диеновых соединений приведены в таблице I.

Как видно на рис. I изомеры диеновых соединений разделяются на данной НЖФ лучше, чем на 40 м SCOT капилляре с PDEAS.

Для изучения влияния длины цепи и размещения диенового блока на разделение изомеров, изучалась следующая серия соеди-

### Таблица I

| Вещество                | Время удерживания, мин. |      |      |      | Темп. °C |
|-------------------------|-------------------------|------|------|------|----------|
|                         | ZE                      | EZ   | ZZ   | EE   |          |
| 2,4-октадиенол          | -                       | 3,0  | 3,3  | -    | 143      |
| 6,8-декадиенол          | 7,0                     | 7,9  | -    | 9,0  | 143      |
| 8,10-додекадиенол       | 22,6                    | 26,2 | 27,4 | 29,0 | 144      |
| 8,10-додекадиенилацетат | -                       | 35,1 | 36,5 | 38,6 | 144      |
| 7,9-додекадиенол        | -                       | 23,9 | 25,1 | 27,7 | 144      |
| 7,9-додекадиенилацетат  | -                       | 33,3 | 34,4 | 38,0 | 144      |
| 10,12-тетрадекадиенол   | 11,9                    | 13,0 | -    | 14,1 | 180      |

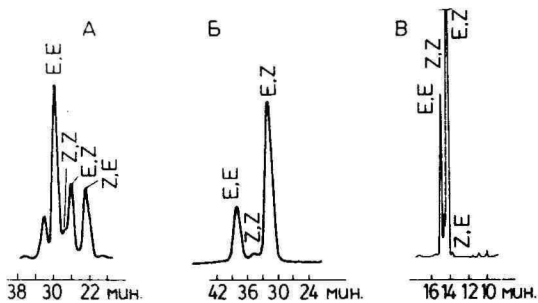
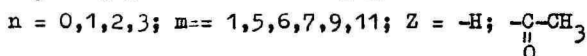
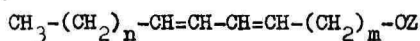


Рис. 1. Примеры разделения изомеров: А - 8,10-додекадиенола, В - 7,9-додекадиенилацетата на насадочной колонке с I,4-бис-(4-н-пентилоксибензоилокси)бензолом и В - 7,9-додекадиенилацетата на SCOT -колонке с PDEAS.

нений:



Из полученных хроматограмм рассчитаны критерии разделения (P) изомеров по формуле:

$$R = \frac{2d}{\omega_1 + \omega_2} ;$$

где  $d$  - разница времени удерживания компонентов,  
 $\omega_1$  и  $\omega_2$  - отрезок нулевой линии, заключенной между  
 двумя касательными пиков компонентов.

Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

| Соединение                      | Температура анализа (°C) | Критерии разделения (P) |       |       |       |
|---------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
|                                 |                          | ZE-EZ                   | EZ-ZZ | ZZ-EE | EZ-EE |
| 2,4-гексадиен-I-ол              |                          | не разделяются          |       |       |       |
| 2,4-гексаденилацетат            |                          | не разделяются          |       |       |       |
| 2,4-гептадиен-I-ол              |                          | не разделяются          |       |       |       |
| 2,4-гептаденилацетат            | I38                      | -                       | I, I3 | -     | I, I3 |
| 2,4-октадиен-I-ол               | I4I                      | -                       | 0,9   | 0,4   | I, I  |
| 2,4-октаденилацетат             | I4I                      | -                       | 2,0   | 0,8   | 2,8   |
| 2,4-нонадиен-I-ол               | I42                      | -                       | 2,0   | 0,9   | 2,5   |
| 2,4-нонаденилацетат             | I48                      | -                       | I,6   | I,2   | 2,6   |
| 6,8-декадиен-I-ол               | I43                      | I,2                     | -     | -     | I,5   |
| 7,9-додекадиен-I-ол             | I46                      | 0,9                     | I,2   | I,2   | 2,8   |
| 7,9-додекаденилацетат           | I40                      | I, I                    | I,3   | I,4   | 2,7   |
| 8, I0-додекадиен-I-ол           | I44                      | I,4                     | 0,4   | 0,6   | I,7   |
| 8, I0-додекаденилацетат         | I44                      | -                       | 0,4   | 0,6   | I,3   |
| 2,4-гексадиен-I-ил<br>гексаноат | I42                      | -                       | -     | -     | I,06  |
| I0, I2-тетрадекадиен-I-ол       | I80                      | I,0                     | -     | -     | I, I  |
| I2, I4-гексадекадиен-I-ол       | I80                      | 0,8                     | -     | -     | 0,9   |

Из полученных данных видно, что в случае  $n = 0$  удаление цепи ( $m = 5, 7$  и  $9, II$ ) заметно не влияет на разделение изомеров, но при  $m = I$  разделение улучшается с увеличением

цепи от 2,4-гексадиенола ( $R_{ZZ-EE} \sim 0$ ) до 2,4-нонадиенилацетата ( $R_{ZZ-EE} = 1,2$ ). Аналогичные результаты были получены при изучении разделения изомеров алкенолов и алкенилацетатов (2,3). Этот факт объясняется тем, что конформеры различных изомеров имеют различную геометрию в зависимости от размещения диенового блока в цепи.

При помощи данной колонки следили за изомеризацией E-7, Z-9-додекаденилацетата (феромона гроздовой листовертки) на препаративных формах. Ввиду малого содержания Z,E- и Z,Z- изомеров их не учитывали. Такое упрощение позволило повысить температуру колонки до  $160^{\circ}\text{C}$  и тем самым сократить время анализа до 20 минут. На рис. 2 приведена зависимость содержания Z,E-изомера от времени хранения ПФ в термостате при  $40^{\circ}\text{C}$ .

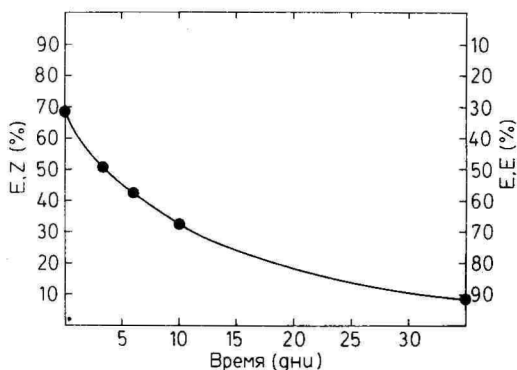


Рис. 2. Изомеризация E-7, Z-9-додекаденилацетата на ПФ в темноте при  $40^{\circ}\text{C}$ .

Разработанная методика позволяет быстро и эффективно оценивать состояние феромона в ПФ.

Таким образом, описываемая НЖФ позволяет разделить изомеры диеновых спиртов и ацетатов, а также альдедидов. Для моноеновых соединений селективность при разделении изо-

меров недостаточная.

## Л и т е р а т у р а

1. Warthen J.D., Waters R.M., Voaden D.J., *Chromatographia*, 1977, 10, 720.
2. Lester R., J. *Chromatogr.*, 1978, 156, 55-62.
3. Lester R., Hall D.R., J. *Chromatogr.*, 1980, 190, 35-41.
4. Kelker H., *Adv. in Liquid Crystals*, v 3, N-Y., 1978 p 237.
5. Heath R.R., Burnsed G.E., Tumblison J.H., Doolittle R.E., J. *Chromatogr.*, 1980, 189, 199.
6. Каск Р.Х., Мязорг У.Ю. Тезисы докладов научно-методического совещания "Проблемы практического применения феромонов в защите сельскохозяйственных культур", Тарту, 1981, стр. 139.
7. Мязорг У.Ю., Каск Р.Х. Тезисы докладов научной конференции по органическому синтезу, Ереван, 1981, стр. 74.
8. Demus D., Demus H., Zashke H., *Flüssige Kristalle in Tabellen*, Leipzig, 1974.
9. Hlažek V., Gutwillinger H., *Chromatographia*, 1980, 13, 234-237.

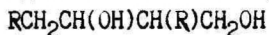
## LIQUID CRYSTALS IN GAS CHROMATOGRAPHY OF PHEROMONES AND THEIR ANALOGUES

R.H. Kask, U.J. Mäeorg

### S u m m a r y

A nematic stable liquid phase for gas chromatography has been established, which can be used for distinguishing geometrical isomers of conjugated diene compounds. Empirical criteria have been presented for the behaviour of the compound in the column, depending on its molecular structure. A technique of instantaneous analysis of sex-attractant preparations has been suggested.

## О СИНТЕЗЕ 1,3-ДИОЛОВ. I. СИНТЕЗ 1,3-ДИОЛОВ ТИПА



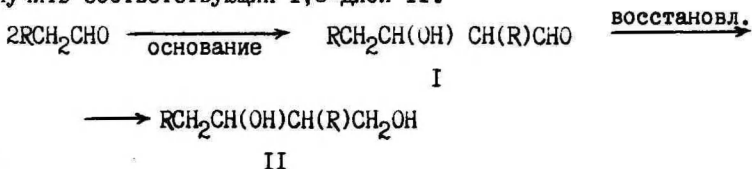
Х.Р.-Ю.Тимотеус

Тартуский государственный университет

Предложен модифицированный метод синтеза 1,3-диолов строения  $RCH_2CH(OH)CH(R)CH_2OH$  исходя из алифатических альдегидов  $RCH_2CHO$ . Метод основан на альдольной конденсации с консеквативной реакцией Тищенко в среде диметилформамида или диметилсульфоксида, катализатором служит  $Mg(OC_6H_5)Br$ . Из промежуточного продукта (сложного полуэфира 1,3-диола) получают 1,3-диол щелочным гидролизом. Выходы диолов 50-70% от теоретического.

В последнее время значительно увеличился интерес к 1,3-диолам (1). 1,3-диолы и их производные применяются в качестве репеллентов насекомых (2), душистых веществ в парфюмерии и косметике (3), экстрагентов борной кислоты из водных растворов (4), пластификаторов и растворителей (5). Бóльший интерес для многих целей представляют такие 1,3-диолы, в которых спиртовые гидроксилы первичные или вторичные, поскольку 1,3-диолы с третичными гидроксильными группами легко отщепляют воду и разлагаются с разрывом углеродной цепи (1).

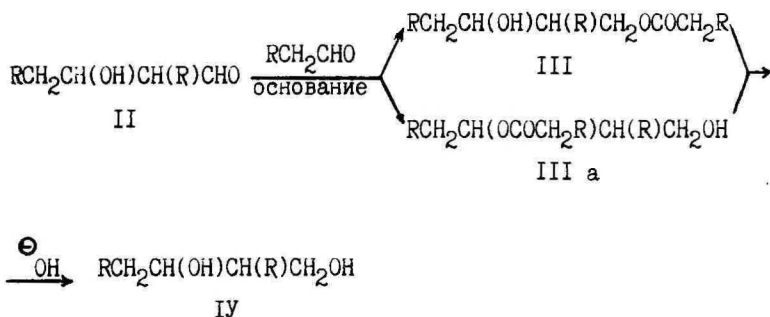
Наиболее простым способом получения 1,3-диолов является альдольная конденсация алифатических альдегидов и восстановление полученного альдоля I различными способами, чтобы получить соответствующий 1,3-диол II.



Поскольку альдоль I является относительно нестабильным соединением, легко отщепляющим воду и переходящим в ненасыщен-



ный альдегид, очень важно вести восстановление в мягких условиях. Восстановление альдоля каталитическим гидрированием или обыкновенными химическими восстановителями (неблагородные металлы, комплексные гидриды) требует выделения альдоля из реакционной смеси. Поэтому в последнее время исследуют возможность восстановления альдоля сразу после альдольной конденсации за счет третьей молекулы исходного альдегида (перекрестная реакция Тищенко). Продуктом здесь является сложный полуэфир I,3-диола III или III а (6), из которого получение I,3-диола IV щелочным гидролизом уже не представляет трудностей.



Важным условием при этом синтезе является выбор основания, действующего как катализатор одновременно и для альдольной конденсации (идущей под действием довольно сильных оснований) и для реакции Тищенко (требующей присутствия слабых оснований – алкоголятов металлов II и III группы)(7).

Механизм и условия проведения вышеприведенного синтеза подробно изучены(6). Как видно из данных литературы, хорошими катализаторами являются смешанные феноляты – бромиды магния, полностью подавляющие образование ненасыщенного альдегида. Под действием же простых фенолятов магния ненасыщенный альдегид образуется в значительных количествах. Что касается среды реакции, что здесь лучше всего применять полярные апротонные растворители, ввиду слабой сольватации фенолят-аниона, сильно повышающей его нуклеофильность.

На основании этого в литературе предложен метод получе-

ния 1,3-диолов из альдегидов с прямой цепью в среде гексаметапола (ГМП; N, N', N'' -гексаметилтриамида фосфорной кислоты) как высокополярного апротонного растворителя (8). В качестве катализатора в этом методе применяется  $Mg(OC_6H_5)Br$ , легко синтезируемый из  $C_2H_5MgBr$  и фенола в сухом эфире, который позже отгоняется и заменяется ГМП. Синтез проводится в атмосфере сухого азота, чтобы предотвратить окисление исходного альдегида. Время синтеза 2 - 5 часов при температуре  $40^{\circ}C$ . Синтез проведен с альдегидами  $C_3 - C_{10}$  с прямой цепью. Выходы промежуточных продуктов (III + III а) 73 - 91% от теоретического, выходы 1,3-диолов IV 49 - 57%.

Целью настоящей работы было исследование этого синтеза в других средах вместо ГМП, признанного в последнее время канцерогенным (9), а также применимость метода при альдегидах с разветвленной цепью.

#### Экспериментальная часть

Синтезы провели по следующей методике. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, приготовили раствор 0,1 моля бромистого этилмагния в 200 мл сухого этилового эфира, прибавили медленно раствор 9,4 г фенола в 100 мл сухого эфира, заменили обратный холодильник на нисходящий и отогнали при перемешивании эфир. Одновременно из капельной воронки прибавили 300 мл полярного апротонного растворителя\*.

Когда весь эфир был отогнан, реакционную смесь охладил до  $40^{\circ}C$  и при перемешивании в течение 20 минут прибавили 1 моль соответствующего свежеперегнанного альдегида. Для очистки альдегид кипятили в приборе Дина-Старка до прекращения выделения воды, а затем перегнали при помощи колонки Вигре длиной 20 см.

После прибавления альдегида реакционную смесь держали

---

\* После отгонки около 1/4 эфира в реакционной смеси образовался вязкий комок бромистого феноксимагния, затруднявший работу мешалки, но полностью растворившийся в ходе прибавления полярного апротонного растворителя.

при 40°C несколько часов (см. таблицу 2) и затем вливали в 200 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония. Над водным слоем появился маслянистый слой. Смесь извлекали 3 x 100 мл эфира. Эфирные вытяжки промывали 3 x 100 мл 5%-ным водным раствором едкого натра для удаления фенола, (для препаративных синтезов эта операция не имеет значения, поскольку фенол все равно переходит в водный слой при растворении в воде остатка гидролиза полуэфира; см. ниже), затем 2 x 100 мл насыщенным раствором хлористого натрия и сушили над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток подвергали вакуумной перегонке. Перегонку прекращали, когда началась перегоняться фракция, соответствующая полуэфиру 1,3-диола. Остаток представлял собой главным образом полуэфир 1,3-диола. Содержание полуэфира в остатке определяли при помощи ГЖХ (стеклянная колонка 3 м x 3 мм, Хроматон N-AW-DMCS 0,125 - 0,16; ХЕ 60 3%; 220°C). Содержание полуэфира в остатке по результатам ГЖХ было в пределах 85 - 90%.

Остаток (сырой полуэфир 1,3-диола) растворяли в 300 мл 15%-ного раствора едкого калия в 95%-ном этиловом спирте и кипятили с обратным холодильником 3 часа, сменили холодильник на нисходящий и отогнали 270 мл спирта (в конце отгонки под водоструйным вакуумом). Затвердевший остаток растворяли в 200 мл воды (над водой появился маслянистый слой) и извлекали 4 x 50 мл эфира. Эфирные экстракты соединили и промывали насыщенным раствором хлористого натрия до нейтральной реакции, сушили над безводным сернокислым натрием и после отгонки эфира остаток подвергли вакуумной перегонке. Все синтезированные 1,3-диолы были очень вязкие бесцветные или слегка желтоватые жидкости. Для всех продуктов сняли ИК спектры и исследовали их чистоту при помощи ГЖХ (условия см. выше). Содержание основного вещества в продуктах было 98 - 99%. Физические константы синтезируемых нами 1,3-диолов приведены в таблице I.

Данные проведенных нами синтезов представлены в виде таблицы 2 (все синтезы, в отличие от (8), провели без приме-

менения атмосферы азота).

### Обсуждение результатов

Полученные нами данные (см. таблицу 2) показывают, что нет существенного различия в выходах как полуэфира, так и 1,3-диола при применении различных полярных апротонных растворителей. Выходы, полученные нами, весьма близки к выходам, приведенным в литературе (8) (см. выше). На наш взгляд, ДМФ ввиду своей доступности, дешевизны и малой токсичности самый подходящий растворитель для проведения исследуемого синтеза. Отпадает необходимость тщательной сушки растворителя (см. таблицу 2). Мы применяли в своих опытах ДМФ марки "ч" (ГОСТ 20289-74), проверив предварительно  $n_D^{20}$ , который был в пределах 1,4302 - 1,4306. Нет необходимости и для проведения синтеза в атмосфере азота, что существенно упрощает методику.

Далее мы провели синтез в вышеописанных условиях с изомасляным и изовалериановым альдегидами в среде ДМФ. Изомасляный альдегид реагировал плохо (выход полуэфира 15 - 20%, главным продуктом был альдоль). Реакция с изовалериановым альдегидом шла в некоторых опытах хорошо (выход диола 60 - 65%), в других случаях неудовлетворительно (выход диола только 15 - 25%), хотя условия проведения синтезов были одинаковы. Возможно, что реакция при разветвленных альдегидах более чувствительна к маленьким примесям воды или других веществ. Между прочим, изовалериановый альдегид, использованный нами (марки "ч", ТУ 6-09-05-888-78), содержал в значительной мере оптически активный 2-метилбутаналь (удельное вращение изовалерианового альдегида было в пределах

$\alpha = + 5^{\circ} \text{ до } + 7^{\circ}$ , что соответствует содержанию 2-метилбутанала 20-30%). Синтезированный нами из изовалерианового альдегида 1,3-диол  $(\text{CH}_3)_2\text{CH CH}(\text{OH})\text{CH CH}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2\text{OH}$  кипел в пределах 130 - 135 $^{\circ}$ /4 и имел  $n_D^{20}$  1,4545. Поскольку синтез 1,3-диолов с сильно разветвленной углеродной цепью представляет несомненный интерес, мы будем проводить дальнейшие исследования в этом направлении.

Таблица I

## Физические константы 1,3-диолов

| Диол                                  | Пределы кипения                        | $n_D^{20}$      |
|---------------------------------------|--|-----------------|
| $C_2H_5CH_2CH(OH)CH(C_2H_5)CH_2OH$    | 135 - 137°/3<br>лит. II0-III°/I(8)     | 1,4515 - 1,4525 |
| $C_3H_7CH_2CH(OH)CH(C_3H_7)CH_2OH$    | 140 - 142°/3<br>лит. 94 - 95°/0,2(8)   | 1,4535 - 1,4545 |
| 83 $C_4H_9CH_2CH(OH)CH(C_4H_9)CH_2OH$ | 155 - 160°/3<br>лит. 128 - 129°/0,5(8) | 1,4550 - 1,4560 |

Таблица 2

Результаты синтезов 1,3-диолов в диметилформамиде (ДМФ), диметилсульфоксиде (ДМСО) и гексаметаполе (ГМП)

| Исходное<br>вещество | Раство-<br>ритель | Время<br>реакции<br>часы | Выход по-<br>луэфира %<br>от теор. | Выход 1,3-<br>диола %<br>от теор. | Конверсия<br>исходного<br>альдегида<br>% |
|----------------------|-------------------|--------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--|
| $C_2H_5CH_2CHO$      | ДМФ*              | 4                        | 83,9                               | 70,8                              | 91                                       |
|                      | ДМФ*              | 4                        | 71,9                               | 49,7                              | 89                                       |
|                      | ДМФ**             | 2                        | 82,4                               | 61,2                              | 94                                       |
|                      | ДМСО***           | 4                        | 88,9                               | 54,9                              | 92                                       |
|                      | ГМП***            | 3,5                      | 88,1                               | 68,2                              | 90                                       |
| $C_3H_7CH_2CHO$      | ДМФ*              | 2                        | 82,3                               | 60,8                              | 88                                       |
|                      | ДМФ*              | 3                        | 71,4                               | 54,7                              | 95                                       |
|                      | ДМФ**             | 3                        | 76,7                               | 63,8                              | 92                                       |
|                      | ДМСО***           | 3                        | 64,2                               | 57,6                              | 89                                       |
|                      | ГМП***            | 2                        | 84,9                               | 72,2                              | 98                                       |
| $C_4H_9CH_2CHO$      | ДМФ*              | 5,5                      | 86,6                               | 58,8                              | 95                                       |

\* - неочищенный растворитель;

\*\* - растворитель, просушенный над молекулярными ситами 4 Å;

\*\*\* - растворитель, просушенный над молекулярными ситами 4 Å и перегнанный в вакууме.

## Л и т е р а т у р а

1. Есафов В.И., Тр. Уральских ун-тов. Орг.хим. 1971, I, 172 - 176.
2. Mulla S.M., J. Econ. Entomol., 1963, 56, (6), 753-757.
3. Kulesza J., Druri M., Riechstoffs, Aromen, Körperpflegemittel, 1969, 19, 157.
4. Шварц Е.М., Химия кислородных соединений бора. У Всесоюзное совещание. Тезисы докладов. Латв.ГУ им. П.Стучки, Рига, 1981, 162 - 163.
5. Cornils B., Feichtinger H., Chemiker-Ztg, 1976, 100, (12), 504-514.
6. Casnati G., Pochini A., Salerno G., Ungaro R., Tetrahedron Letters, 1974, (12), 959-962.
7. Nielsen A.T., Houlihan W.J., Org. Reactions, Vol.16, J. Wiley & Sons, Inc. New York-London-Sydney, 1968.
8. Pochini A., Salerno G., Ungaro R., Synthesis 1975, (3), 164-165.
9. Doolittle R.E., Organic Preparations and Procedures Int., 1980, 12, (1-2), 1-6.

### SYNTHESIS OF 1,3-DIOLS. I THE SYNTHESIS OF 1,3-DIOLS OF THE STRUCTURE $RCH_2CH(OH)CH(R)CH_2OH$

H. Timotheus

#### S u m m a r y

A modified method of the synthesis of 1,3-diols of the structure  $RCH_2CH(OH)CH(R)CH_2OH$  is described. The method is based on the aldol condensation of aliphatic aldehydes  $RCH_2CHO$  with the consecutive Tishchenko reaction in dimethyl formamide or dimethyl sulfoxide medium.  $Mg(OC_6H_5)Br$  is used as a catalyst. The intermediate product (1,3-diol monoester) is hydrolysed by means of  $KOH/EtOH$  and 1,3-diol is obtained. When the method is used the yields of 1,3-diols are 50-70%.

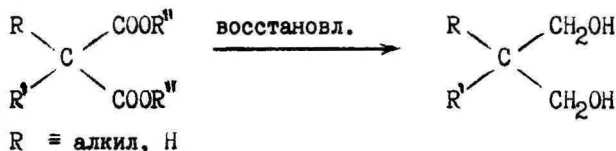
О СИНТЕЗЕ 1,3-ДИОЛОВ.  
П. СИНТЕЗ 1,3-ДИОЛОВ С ДВУМЯ ПЕРВИЧНЫМИ  
ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Х.Р.-Ю. Тимотеус, Я.Х. Рийкоя  
Тартуский государственный университет

В работе обсуждаются возможности синтеза 1,3-диолов, имеющих две первичные гидроксильные группы. Реакцией Толленса-Канниццаро синтезированы следующие 1,3-диолы: 1,1-ди(гидроксиметил)-3-метил-циклогексен-3; 1,1-ди(гидроксиметил)-3,6-диметил-циклогексен-3; 1,1-ди(гидроксиметил)-3-метил-6-фенил-циклогексен-3; 1,1-ди(гидроксиметил)-3-метил-циклогексан и 3,3-ди(гидроксиметил)октан. Синтезированы соответствующие  $\alpha$ -разветвленные альдегиды (исходные вещества при синтезе 1,3-диолов реакцией Толленса-Канниццаро).

Для синтеза 1,3-диолов с двумя первичными спиртовыми гидроксилами (2-замещенных и 2,2-дизамещенных 1,3-пропандиолов) имеются два главных пути.

I. Восстановление 2-замещенных и 2,2-дизамещенных малоновых эфиров в соответствующие 1,3-пропандиолы по схеме (I):

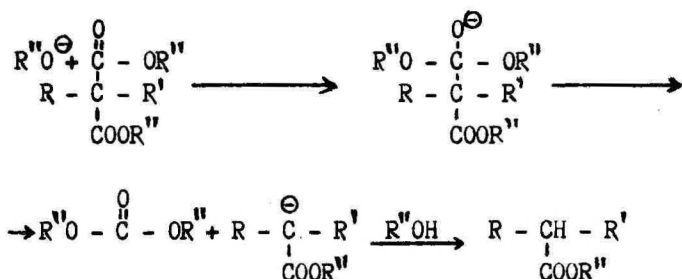


Метод универсален, поскольку в ходе восстановления углеродный скелет не изменится, а в незамещенный малоновый эфир легко ввести либо одну, либо две (одинаковые или различные) алкильные группы или даже замыкать у центрального углерода алицикл. Главная трудность здесь в методе восстановления, поскольку, как известно, сложноэфирная группа вообще вос -



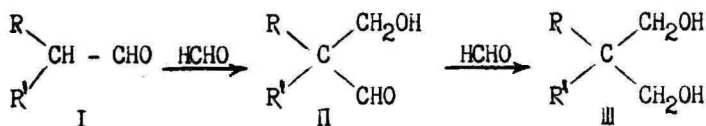
становливается с трудом. Для малоновых эфиров каталитическое гидрирование неприменимо, поскольку вторая сложноэфирная группа в малоновом эфире восстанавливается до алкана (2).

Методы, требующие сильноосновную среду для восстановления, например, метод Буво-Блана (натрий в спирте), здесь непригодны ввиду возможности сложноэфирного расщепления малонового эфира:



С другой стороны, методы восстановления различных замещенных малоновых эфиров при помощи литийалюмогидрида уже давно известны (1). Выходы здесь часто достигают 90%, но работа с литийалюмогидридом требует большой осторожности и удобна только с малыми количествами веществ (3). Что касается применения борогидрида натрия или других безопасных комплексных гидридов, то в литературе пока не описаны такие методы для малоновых эфиров, хотя для других сложных эфиров эти методы дают вполне удовлетворительные результаты (3).

2. Изящная возможность синтеза двупервичных 1,3-диолов — реакция Толленса-Канницаро, в которой исходным веществом является  $\alpha$ -разветвленный альдегид I, имеющий только один атом водорода у  $\alpha$ -углеродного атома:

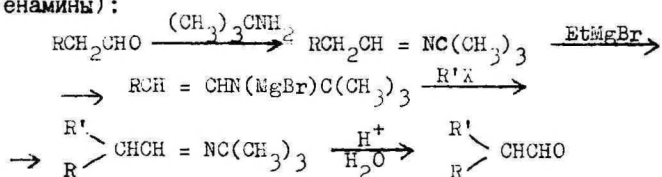


Сначала образуется альдоль II, который далее восстанавливается в 1,3-диол III под действием второй молекулы формальдегида. Катализатором является чаще всего КОН или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , формальдегид применяется в виде формалина. Этот метод тоже давно известен и ввиду простоты и хороших выходов широко применим (4, 5).

Существенным недостатком этого метода является недовольная ступность, реактивов и сложность синтеза исходных веществ —  $\alpha$ -разветвленных альдегидов. Применение в рассматриваемом методе альдегидов с прямой цепью  $\text{RCH}_2\text{CHO}$ , которые легко доступны, дает при избытке формальдегида триол строения  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  (оба подвижных  $\alpha$ -водорода замещаются  $\text{CH}_2\text{OH}$ -группами). Применение недостатка формальдегида ведет к образованию альдоля  $\text{RCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CHO}$ , который ввиду легкости отщепления воды весьма трудно выделить из реакции смеси, чтобы восстановить его в диол  $\text{RCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  (4).

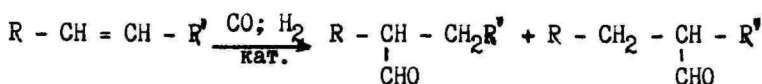
Учитывая вышеприведенное, целесообразно рассмотреть и возможности синтеза  $\alpha$ -разветвленных альдегидов, поскольку в виде готового реактива доступен только изомаляновый альдегид. Главные методы здесь следующие.

2.1. Алкилирование альдегидов по методу Сторка (через енамины):



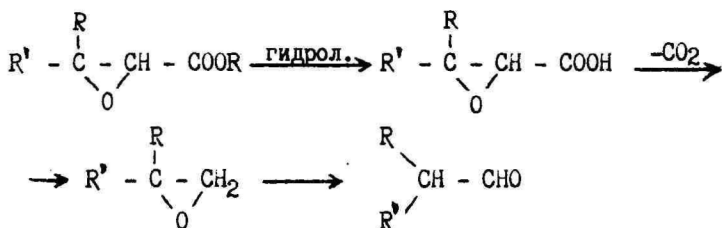
Побочной реакцией, уменьшающей выход  $\alpha$ -разветвленного альдегида, является N-алкилирование. Реакцию проводят в инертной атмосфере (6, 7).

2.2. Оксосинтез (гидроформилирование алкенов) под каталитическим действием карбонил металлов УШ (отчасти и УП) группы:

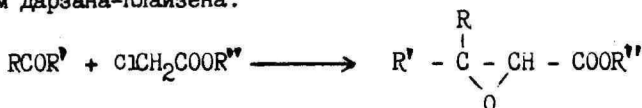


Недостатком метода является сложность проведения его в лабораторных условиях, а также трудности отделения полученных изомеров друг от друга и от других посторонних продуктов. С другой стороны, этим методом, в отличие от большинства остальных,  $\alpha$ -разветвленные альдегиды можно получить в один прием (8).

2.3. Перегруппировка при декарбоксилировании  $\alpha, \beta$ -эпоксикислот, получаемых гидролизом  $\alpha, \beta$ -эпоксифиров (глицидных эфиров):

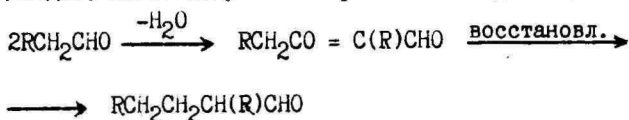


Глицидные эфиры нужного строения в свою очередь можно синтезировать из диалкилкетона и эфира хлоруксусной кислоты методом Дарзана-Клайзена:



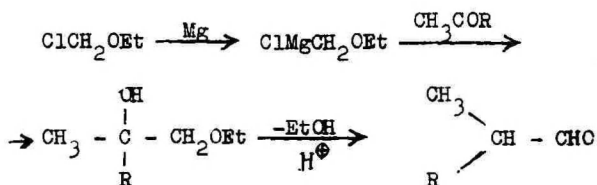
Недостатком этого метода является большое число стадий, а также жесткие требования относительно отсутствия влаги в синтезе Дарзана-Клайзена (9, 10).

2.4. Селективное восстановление  $\alpha, \beta$ -непредельных альдегидов, легко получаемых кротонной конденсацией альдегидов:



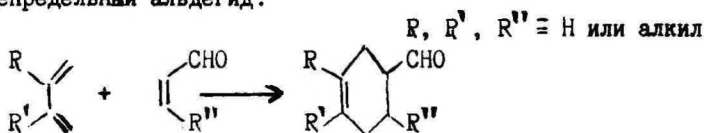
Поскольку альдегидная группа обычно восстанавливается гораздо легче  $C = C$  связи, то здесь необходимо чрезвычайно точное соблюдение условий реакции, а также окончание реакции сразу после конца гидрирования  $C = C$  связи, чтобы предотвратить восстановление альдегидной группы. Хотя в последнее время для такого восстановления применяются как каталитические, так и химические методы, метод гораздо лучше применим для восстановления непредельных кетонов, чем альдегидов (II - I3).

2.5. Интересным методом получения  $\alpha$ -разветвленных альдегидов является перегруппировка I-этокси-2-гидрокси-2-метил-алкенов, полученных в свою очередь действием хлористого этансиметилмагния на метилкетоны:



Многостадийность, а также малодоступный хлорметилэтиловый эфир в качестве исходного вещества ограничивают применение этого метода (I4).

Весьма простым методом, позволяющим получить  $\alpha$ -разветвленные альдегиды в один прием из доступных исходных веществ, является диеновый синтез, где диенофилом служит  $\alpha,\beta$ -непредельный альдегид:



Метод, к сожалению, позволяет получить только циклические альдегиды. В литературе описан ряд таких альдегидов, полученных конденсацией бутадиена и 2,3-диметилбутадиена с акролеином и коричным альдегидом, использованных в дальнейшем для синтеза соответствующих 1,3-диолов реакций Толленса-Кан-

нищаро(15) (см. выше).

Поскольку мы ставили своей целью исследовать применимость методов синтеза 1,3-диолов через  $\alpha$ -разветвленные альдегиды из аспекта синтеза и доступности исходных веществ, а также возможности работать с довольно большими количествами (порядка 2 молей), мы выбрали в качестве синтеза  $\alpha$ -разветвленных альдегидов диеновый синтез как весьма простой и одностадийный, и метод Сторка как наиболее универсальный. Синтезированные нами альдегиды были превращены в 1,3-диолы по немного видоизмененной методике, описанной в литературе (4).

## Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

### I. Синтез 1,3-диолов (4).

90 г гидроокиси калия растворили в 800 мл этанола и прибавили к смеси 430 мл 36% формалина и 2 моля  $\alpha$ -разветвленного альдегида при охлаждении с такой скоростью, чтобы температура не превышала 40°C. В ходе прибавления раствора щелочи реакционная смесь становилась прозрачной; ее оставили на ночь, а затем отогнали этанол. Из остатка отделили органический слой, а водный слой промывали 2 х 150 мл эфира, соединили маслянистый слой с эфирными экстрактами, сушили над безводным сульфатом натрия и отогнали эфир. Из остатка водоструйным насосом отогнали последнюю часть этанола. Остаток был очень вязким, мутным из-за примеси параформа. Остаток растворили в эфире и профильтровали для удаления параформа\*. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме (с воздушным холодильником). Затвердевший дистиллят перекристаллизовали несколько раз из четыреххлористого углерода.

Из циклических альдегидов нами были синтезированы следующие 1,3-диолы.

\* От параформа можно освободиться и многократной перекристаллизацией сырого продукта вместо вакуумной перегонки, но это не всегда применимо, поскольку 1,3-диолы такого строения в виде сырых продуктов часто плохо выкристаллизовываются.

I, I-ди(гидроксиметил)-3-метил-циклогексен-3. Белые кристаллы с т.плавл.  $102^{\circ}\text{C}$ , пределы кипения  $150-160^{\circ}\text{C}/8\text{ мм}$ . Выход 39% от теор.

I, I-ди(гидроксиметил)-3,6-диметил-циклогексен-3. Белые кристаллы с т.плавл.  $48-49^{\circ}\text{C}$ , пределы кипения  $140-148^{\circ}\text{C}/6\text{ мм}$ . Выход 48% от теор., выкристаллизовывался очень медленно.

I, I-ди(гидроксиметил)-3-метил-6-фенилциклогексен-3. Белые кристаллы с т.плавл.  $120,5^{\circ}\text{C}$ . Ввиду высокой температуры кипения этот диол не перегоняли в вакууме. Выход 28% от теоретического.

I, I-ди(гидроксиметил)-3-метил-циклогексен-3 был восстановлен водородом в присутствии борида никеля по методу Брауна (16). Поглощалось теоретически рассчитанное количество водорода. Выход продукта восстановления - I, I-ди(гидроксиметил)-3-метилциклогексана - 86,5% от теор., т.плавл.  $107-108^{\circ}\text{C}^*$ .

Альдегиды, являющиеся исходными веществами для получения вышеприведенных диолов, были синтезированы в автоклаве из изопрена (диен) и акролеина, кротонового альдегида или коричневого альдегида (диенофил) соответственно по классической методике диенового синтеза<sup>жж</sup> (15, 17).

По вышеприведенной методике нами был синтезирован также 3,3-ди(гидроксиметил)-октан исходя из 2-этилгептаноля. 2-этилгептаноля мы получили алкилированием гептаноля (энантола) по методу Сторка (6). Выход алкилирования был 41% от теор., пределы кипения 2-этилгептаноля  $80-88^{\circ}\text{C}/28\text{ мм}$ . Выход I,3-диола составил 52,5% от теор., пределы кипения  $145-149^{\circ}\text{C}/2\text{ мм}$ . Продукт представлял собой очень вязкую бесцветную жидкость, не затвердевшую даже при длительном хранении при  $-8^{\circ}\text{C}$ .

\* Растворы этого диола в органических растворителях при взбалтывании с водными растворами дали очень устойчивые эмульсии, поэтому выделение и очистка этого диола были сильно затруднены.

жж При всех диеновых синтезах после перегонки в вакууме сырого продукта остаток перегонки был резинообразным, мало растворимым в органических растворителях, и весьма трудно удалился из перегонной колбы.

## Обсуждение результатов

На основе как литературных данных, так и синтезов, проделанных нами, можно сказать, что метод синтеза 1,3-диолов из циклических альдегидов, получаемых диеновым синтезом, весьма прост и хорошо применим при больших количествах легкодоступных исходных веществ. Что касается метода, в котором исходным веществом является алкилированный альдегид, то алкилирование альдегида с прямой цепью по методу Сторка (единственному надежному методу алкилирования альдегидов) довольно трудоемкое и сложное, особенно при работе с большими количествами (применение реактива Гриньяра, инертная атмосфера и т.п.). Поэтому, на наш взгляд, для синтеза двупервичных 1,3-диолов разного строения самым перспективным было бы либо восстановление малоновых эфиров ввиду своей универсальности (если только удастся найти удобные способы восстановления), либо разработка новых методов синтеза  $\alpha$ -разветвленных альдегидов.

## Л и т е р а т у р а

1. Браун Б.Г., Орг. реакции, 6, ИЛ, М., 1951, стр. 443-444.
2. Connor R., Adkins H. J. Amer. Chem. Soc. 1932, 54, (12) 4673 - 4690.
3. Hajós A., Complex Hydrides and Related Reducing Agents in Organic Synthesis. Akademiai Kiadó, Budapest, 1979.
4. Гейсман Т.А. Орг. реакции, 2, ИЛ, М., 1950, стр. 106-127.
5. Rosin J., Пат. США № 2761881, кл. 260 - 635; 4.09. 1956.
6. Stork G., Dowd S.R., J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, (9), 2178-2183.
7. Шмушкович Дж., Успехи орг. химии, 4, Изд. "Мир", М., 1966, стр. 5.
8. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. Изд. "Наука", М., 1978, стр. 44.

9. Ньюмен М. С., Мейджерлейн Б.Дж. Орг. реакции, 5, ИЛ, М., 1951, стр. 319 - 346.
10. Neustädter V., Monatsh. 1906, 27, 879-934.
11. Пак А.М. АН Каз.ССР, Труды Ин-та орг.катализа и электрохимии, 1976, 13, 49 - 56.
12. Russell T.W., Duncan D.M., Hansen S.C., J. Org. Chem. 1977, 42, (3), 551-552.
13. Cortese N.A., Heck, R.F., J. Org. Chem. 1978, 43, (20), 3985-3987.
14. Normant H., Crisan C., Bull. soc. chim. France 1959, (5), 459-463.
15. French H.E., Gallagher D.M., J. Amer. Chem. Soc. 1942, 64, (7), 1497 - 1499.
16. Brown H.C., Brown C.A., J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, (5), 1005 - 1006.
17. Diels O., Alder K., Ann. 1929, 470, 62 - 74.

# SYNTHESIS OF 1,3-DIOLS. II THE SYNTHESIS OF 1,3-DIOLS HAVING TWO PRIMARY ALCOHOLIC HYDROXYL GROUPS

H. Timotheus, J. Riikoja

## S u m m a r y

Several methods of the synthesis of 1,3-diols having two primary alcoholic hydroxyl groups are discussed. 1,1-di(hydroxymethyl)-3-methylcyclohexene-3; 1,1-di(hydroxymethyl)-3,6-dimethylcyclohexene-3; 1,1-di(hydroxymethyl)-3-methylcyclohexane, and 3,3-di(hydroxymethyl)octane are obtained by using the Tollens-Cannizzaro reaction with form-aldehyde. The corresponding  $\alpha$ -branched aldehydes used in the Tollens-Cannizzaro reaction are synthesized.



ZINC-COPPER COUPLE AS A REDUCING AGENT.  
I REDUCTION OF SOME ENYNOLS AND ALKYNOLS

U.J. MÄERG  
Tartu State University

A new general method of reducing the carbon-carbon triple bond to a cis-ethylene one is described.

The hydrogenation catalysts prepared by precipitation of metals on zinc are widespread. Among them the Urushibara hydrogenation catalysts are widely known (1). K. Sakai et al (2) have described a nonmodified Zn - Ni couple, a precursor of the Urushibara catalyst, for reducing some functional groups, including alkenes. The compounds were reduced in aqueous media without any hydrogen gas (3).

Now we report some results of using the zinc-copper couple as a highly selective reducing agent for some alkenynols and alkynols. Reduction of 2-butyne-1,4-diol and 2-methyl-nona-3,5-diyne-2,7-diol, has been recently described by B. Sondengam et al (4). The boiling methanol was used as the solvent. We used boiling water, consisting dioxane as the solvent. The only reaction product was the one with the  $C \equiv C$  bond converted to the ethylenic double bond. Further reduction of the alkenols and alkadienols formed did not occur. The ratio of the E configuration of the double bond was less than 0,1% and that isomere could not be detected by GLC. The results and experimental conditions are given in Table 1, whereas Table 2 contains the spectroscopic characteristics of the isolated compounds.

All the compounds were analyzed by GLC; detector FID, column A: 3 m x 2 mm, 3% XE-60 on Chromaton N-Super 0,125 - 0,160 mm, column B: 3 m x 2 mm, 3% SP - 2100 on Chromaton N-Super 0,125 - 0,160 mm, column B : glass capillary 40 m 40 m x 0,3 mm SCOT PDEAS.

## Experimental Conditions and Results

Table 1

| Entry<br>N <sup>o</sup> | Alkyne                                | Media               | Reaction<br>time<br>(hrs) | Product                               | Yield<br>(%) |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------------------|--------------|
| 1                       | 2-E-penten-4-yn-1-ol <sup>a</sup>     | 30%D <sub>2</sub> O | 1                         | 2E,4-Z-pentadien-1-ol <sup>f</sup>    | 81           |
| 2                       | 2(Z,E)-hexen-4-yn-1-ol <sup>b</sup>   | 30%D <sub>2</sub> O | 1,7                       | 2(Z,E),4Z-hexadien-1-ol <sup>f</sup>  | 82           |
| 3                       | 2E-hepten-4-yn-1-ol <sup>c</sup>      | 30%D <sub>2</sub> O | 3                         | 2E,4Z-heptadien-1-ol <sup>f</sup>     | 80           |
| 4                       | 2(Z,E)-octen-4-yn-1-ol <sup>d</sup>   | 30%D <sub>2</sub> O | 6                         | 2(Z,E),4Z-octadien-1-ol               | 80           |
| 5                       | 1-ethoxy-2E-hepten-4-yne <sup>e</sup> | 30%D <sub>2</sub> O | 6,5                       | 1-ethoxy-2E,4Z-heptadiene             | 83           |
| 6                       | 1-acetoxy-2(Z,E)-octen-4-yne          | 30%D <sub>2</sub> O | 1                         | hydrogenolysis                        | -            |
| 7                       | 1-decen-4-yne                         | H <sub>2</sub> O    | 4                         | no reaction                           | 0            |
| 8                       | 2-propyn-1-ol                         | H <sub>2</sub> O    | 0,4                       | 2-propen-1-ol <sup>g,h</sup>          | 100          |
| 9                       | 2-hexyn-1-ol                          | 30%D <sub>2</sub> O | 3                         | 2Z-hexen-1-ol                         | 94           |
| 10                      | 2-butyn-1,4-diol                      | H <sub>2</sub> O    | 1,25                      | 2Z-buten-1,4-diol <sup>g,h</sup>      | 100          |
| 11                      | 2-methyl-3-butyn-2-ol                 | H <sub>2</sub> O    | 2,5                       | 2-methyl-3-buten-2-ol <sup>h</sup>    | 75           |
| 12                      | 3-methyl-1-pentyn-3-ol                | H <sub>2</sub> O    | 1,5                       | 3-methyl-1-penten-3-ol <sup>g,h</sup> | 100          |
| 13                      | 11-hexadecyn-1-ol                     | 30%D <sub>2</sub> O | 20                        | 11Z-hexadecen-1-ol <sup>g,h</sup>     | 30           |
| 14                      | phenylacetylene                       | H <sub>2</sub> O    | 2,25                      | styrene <sup>g,h</sup>                | 30           |
| 15                      | 1-decyne                              | 30%D <sub>2</sub> O | 6                         | no reaction                           | -            |

<sup>a</sup>Synthesized in accordance to (5) 99% pure E

<sup>b</sup>Synthesized by alkylation of dilithio 2(Z,E)-penten-4-yn-1-ol with  $\text{CH}_3\text{J}$  in lig.  $\text{NH}_3$ , Z/E ratio 3:7.

<sup>c</sup>Synthesized by alkylation of dilithio 2E-penten-4-yn-1-ol with  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , 99% pure E

<sup>d</sup>Synthesized according to (6), Z/E ratio 43:57

<sup>e</sup>99% pure E

<sup>f</sup>Product was isolated after acylation of received alcohol

<sup>g</sup>The yield is based on the GLC data

<sup>h</sup>The product was identified by coinjection of authentic sample.

Under the given conditions the resolution of the E and Z isomere was achieved for all the derivatives of the alkenynes, alkadienes and alkenes used. The configuration of the alkenes was identified on the basis of the IR and the  $^{13}\text{C}$  TMR spectra. The TMR spectra were taken on "Brucker CX-200", the infrared spectra on "Specord IR-71".

Table 2  
IR and  $^{13}\text{C}$  NMR Data of the isolated products

| Compound                  | IR $\text{V cm}^{-1}$                                   | $^{13}\text{C}$ NMR<br>TMS                           |
|---------------------------|---|--|
| 1-acetoxy-2E,4-pentadiene | 3110w, 3050w, 1745s, 1660w,<br>1610w, 1235s, 975m, 920w | 20,7; 68,4; , 118,4;<br>127,7; 134,6; ; 136,3; 170,3 |

Table 2 continued

| Compound                      | IR $\nu$ $\text{cm}^{-1}$                                 | $^{13}\text{C}$ NMR TMS  |
|-------------------------------|---|--|
| 1-acetoxy-2(Z,E),4Z-hexadiene | 3050w, 1745s, 1660w, 1620w,<br>1235s, 987s, 950s, 715m    | (E,Z-isomer): 13,4; 20,9;<br>65,1; 126,1; 128,1; 128,4;<br>129,6; 170,7<br>(Z,Z-isomer): 13,2; 20,9;<br>60,4; 123,7; 123,8; 127,5;<br>129,4; 170,7 |
| 1-acetoxy-2E,4Z-heptadiene    | 3035w, 1745s, 1660w,<br>1620w, 1235s, 990m,<br>955m, 735m | 14,3; 20,7; 21,3; 64,8;<br>127,0; 127,4; 135,3; 170,1  |
| 2(Z,E),4Z-octadien-1-ol       | 3350s, 3040w, 1010s,<br>990s, 955s, 720m                  | (E,Z-isomer): 13,8; 23,1;<br>29,9; 62,8; 126,4; 128,6;<br>131,9; 132,5<br>(Z,Z-isomer): 13,8; 22,9;<br>29,6; 58,2; 123,7; 124,9;<br>130,3; 133,3   |
| 1-ethoxy-2E,4Z-heptadiene     | 3040w, 1665w, 1620w,<br>1135s, 1105s, 985s,<br>955s, 735m | 14,3; 15,3; 21,2; 65,6;<br>71,1; 127,4; 127,8; 130,1;<br>133,8   |
| 2Z-hexen-1-ol                 | 3350s, 3040w, 1665w,<br>1010m, 700 m                      | 13,8; 23,1; 29,7; 58,7;<br>129,7; 131,6  |

### General procedure of reduction

10 g of  $\text{CuCl}_2$  was dissolved in 15 ml of hot water and at the temperature of 60 - 70°C the suspension of 40 g of metallic zinc in 50 ml of hot water was added in one portion to this solution. Prepared in such way catalyst was washed with 200 ml of hot water and added to 150 ml of 0,1 mole acetylenic compound solution. The reduction was followed by deflegmation of the reaction mixture. The end of reducing was detected by GLC. When the reaction was completed, the catalyst was filtered off and washed twice with hot dioxane. The filtrate and washings were joined together and extracted five times with ether (á 30 ml). The ether extracts were joined together, dried over magnesium sulphate and distilled. The preparative Yields are given in Table 1.

### References

1. Hata K., Motoyama I., Sakai K., Org. preparations and procedures int. 1972, 4 (4), 179.
2. Sakai K., Watanabe K., Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, 40 (6), 1548.
3. Sakai K. et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 1902
4. Sondengam B.L., Charles G., Akam T.M., Tetrahedron Lett. 1980, 21, 1069.
5. Brandsma L., "Preparative acetylenic chemistry", 1971.
6. Haynes L.J., Heylbron I., Jones E.R.H., Sondheimer F., J. Chem. Soc., 1947, 1583.

ЦИНК-МЕДНАЯ ПАРА В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГО АГЕНТА.

I. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЕНИНОЛОВ И АЛКИНОЛОВ.

У.Ю. Мязорг

Резюме

Описан новый общий метод восстановления тройной связи в цис-этиленовую.

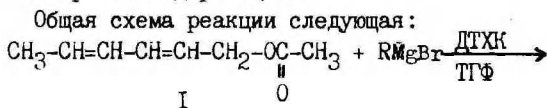
# НЕКОТОРЫЕ ФАКТОРЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ СОРБИЛАЦЕТАТА n-ГЕКСИЛМАГНИЙБРОМИДОМ

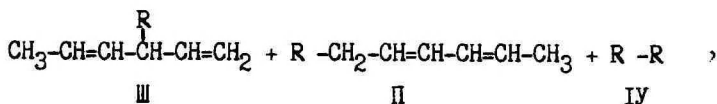
Э.Р. Мыттус, Э.Х. Лоодмаа, Р.Х. Каск  
 Тартуский государственный университет

Изучена реакция n-гексилмагнийбромида с сорбилацетатом в ТГФ в присутствии дилитийтетрахлоркупрата. Найдено, что реакция в присутствии соединения меди приводит к продукту C<sub>1</sub>-алкилирования, в отсутствие его образуется продукт C<sub>3</sub>-алкилирования. Изменение количества комплекса меди в концентрациях выше 0,3% от количества реагентов на ход реакции не влияет, однако скорость алкилирования у C<sub>1</sub> быстро растет с увеличением излишка реактива гриньяра. В присутствии двух эквивалентов реактива гриньяра преобладает C<sub>1</sub>-алкилирование. Выявлено, что образование продукта C<sub>1</sub>-алкилирования сопровождается образованием продукта самоконденсации n-гексилбромида-додекана.

Реакции α,β-ненасыщенных ацетатов с реактивами гриньяра приводят в основном к продуктам C-алкилирования. Реакции по карбоксильной группе протекают в значительно меньшей мере. В литературе описаны случаи алкилирования алильных ацетатов с алкилмагнийорганическими соединениями в присутствии дилитийтетрахлоркупрата /ДТХК/-катализатора Кочи /1,2/. Так как цис-, транс-изомеры сопряженных диеновых ацетатов стабильны, то данная реакция представляет интерес при синтезе диеновых соединений, включая половые феромоны насекомых и их аналоги /3,4/.

В связи с этим, нами изучено влияние некоторых факторов на реакцию между n-гексилмагнийбромидом и сорбилацетатом. Ниже приводятся данные о влиянии разных количеств катализатора на ход реакции.





где R = н-гексил- .

Полученные нами результаты приведены в таблице. Следует отметить, что соотношение продуктов алкилирования у  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_3$  дано на основе газохроматографических данных, используя высоты пиков. Использование площадей пиков дало совпадающие результаты. Глубина реакции (в таблице графа 6) дана также на основе газохроматографических данных. Для этого использовалась сумма площадей пика сорбилацетата и продуктов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_3$ -алкилирования. Так как чувствительность ПИД к этим соединениям разная, то такой метод оценки глубины реакции приводит к определенной ошибке. Поэтому на основе калибровочных кривых была также определена концентрация сорбилацетата в продуктах реакции. Эти данные приведены в графе 9. Как видно по сумме цифр в графах 6 и 9, эти методы определения приводят к ошибкам до 20%.

На основе полученных данных мы сделали следующие выводы.

1. В реакционной смеси протекают две параллельных реакции. Одна из них при участии ДТХК приводит к образованию продукта  $\text{C}_1$ -алкилирования — 2,4-додекадиена. Другая реакция протекает без участия ДТХК и приводит к образованию разветвленного несопряженного диена — 4-винил-2-децена. Так, в опытах I, 18, 19, 28, проведенных без ДТХК, продукт  $\text{C}_3$ -алкилирования составлял 94–100% продуктов алкилирования. В реакциях, проведенных в присутствии ДТХК, продукты  $\text{C}_1$ -алкилирования составляли до 100%. Такую реакцию далее мы называем медь-катализированной.

Детальные данные с доказательством структуры образующихся диенов подготавливаются к печати.

2. Скорость медь-катализированной реакции не зависит от концентрации ДТХК (см. опыты 7, 9, II, 23, 27). Используемые нами количества ДТХК составляли 0,3 – 18% от количества сорбилацетата. При этом в случае соотношения реагентов 1,2 доля продукта  $\text{C}_1$ -алкилирования была в пределах 31–48%.

По-видимому, на скорость алкилирования мало влияет и способ прибавления катализатора. В опытах, где ДТХК добавляли к реактиву гриньяра (№ 6, 14, 20, 21, 22, 26, 32), получены результаты, совпадавшие с опытами, где ДТХК добавляли к раствору сорбилацетата в ТГФ. Однако примешивание ДТХК к сорбилацетату несколько предпочтительнее, т.к. это приводит к более репродуцируемым результатам и, возможно, к некоторому повышению продуктов  $C_1$ -алкилирования (см. опыты 2-4, 6, 22, 23, 26, 27).

3. Медь-катализируемая реакция в значительной степени ускоряется в присутствии избытка реактива гриньяра. При использовании двух эквивалентов последнего образуется продукт  $C_1$ -алкилирования с высоким выходом (опыты 8, 13, 14, 39, 43).

В нескольких случаях при двукратном излишке реактива гриньяра единственным продуктом алкилирования был 2,4-ди-декадиен (наприм., опыт 43). В среднем выход этого продукта составлял 80% (опыты 8, 14, 39, 41). Причем, в случае соотношения реагентов 1,2 средний выход продуктов  $C_1$ -алкилирования составлял 38%, при соотношении же реагентов 1,5 (опыты 38, 40), выходы были близки выходам при соотношении 2,0 и составляли свыше 80%.

4. Катализирующее действие ДТХК к концу реакции прекращается, что подтверждается следующими наблюдениями.

а/. При разложении реакционной смеси немедленно после прибавления сорбилацетата в полученных продуктах преобладает продукт  $C_1$ -алкилирования (опыты 5, 43, 44). Следовательно, продукт  $C_3$ -алкилирования образуется в конце реакции.

б/. При проведении реакции в присутствии излишка сорбилацетата продукт  $C_1$ -алкилирования не образуется (опыты 30-33; 46). Такое "затухание" медь-катализируемой реакции нельзя объяснить уменьшением концентрации реактива гриньяра, т.к. при проведении реакции в более разбавленных растворах соотношение продуктов  $C_1$  и  $C_3$ -алкилирования не менялось (опыты 20, 21, 28).

5. Возникновение продукта  $C_1$ -алкилирования всегда сопровождалось образованием продукта гомосочетания реактива



Таблица

Результаты алкилирования сорбилацетата н-гексилмагнийбромидом в разных условиях

| № опыта | Условия | Кол-во эквивалентов | ДТХК в % от сорбилацетата | Кол-во сорбилацетата в мм | Глубина реакции | Продукты алкилирования в %% |                | Выход додекана в % | Остаток сорбилацетата в % | Сумма по сорбилацетату |
|---------|---------|---------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------|--------------------|---------------------------|------------------------|
|         |         |                     |                           |                           |                 | C <sub>1</sub>              | C <sub>3</sub> |                    |                           |                        |
| I       | 2       | 3                   | 4                         | 5                         | 6               | 7                           | 8              | 9                  | 10                        | 11                     |
| I       |         | 1,2                 | 0                         | 33                        | 45,5            | 6,0                         | 94,0           | 12,0               | 51,0                      | 96,5                   |
| 18      |         | 1,2                 | 0                         | 33                        | 63,5            | 0,0                         | 100,0          | 6,0                | 28,0                      | 91,5                   |
| 19      |         | 2,0                 | 0                         | 20                        | 77,5            | 0,0                         | 100,0          | 6,2                | 15,0                      | 92,5                   |
| 28      | а       | 1,2                 | 0                         | 16,6                      | 83,5            | 2,5                         | 97,5           | 10,0               | 27,5                      | 110,8                  |
| 43      | б, в    | 2,0                 | 0,45                      | 16,5                      | 47,0            | 100,0                       | 0,0            | 23,0               | 65,5                      | 112,5                  |
| 39      | б       | 2,0                 | 0,90                      | 33                        | 100,0           | 100,0                       | 0,0            | 23,0               | 0                         | 100                    |
| 8       | б       | 2,0                 | 1,5                       | 20                        | 100,0           | 76,0                        | 24,0           | 21,0               | 0                         | 100                    |
| 13      | б       | 2,0                 | 1,5                       | 20                        | 100,0           | 71,0                        | 29,0           | 21,0               | 0                         | 100                    |
| 14      | г       | 2,0                 | 1,5                       | 20                        | 79,0            | 81,0                        | 19,0           | 25,0               | 28,0                      | 105                    |
| 40      | б       | 1,5                 | 0,6                       | 16,5                      | 92,0            | 86,0                        | 14,0           | 16,0               | 27,0                      | 119                    |
| 38      | б       | 1,5                 | 0,9                       | 33                        | 94,0            | 52,6                        | 47,4           | 22,4               | 14,5                      | 108,5                  |
| 2       | б       | 1,5                 | 1,8                       | 33                        | 80,5            | 65,5                        | 34,5           | 25,0               | 26,5                      | 107,5                  |
| 3       | д       | 1,2                 | 1,8                       | 33                        | 92,0            | 40,0                        | 60,0           | 24,6               | 12,0                      | 104                    |
| 4       | д       | 1,2                 | 1,8                       | 33                        | 87,0            | 40,0                        | 60,0           | 20,0               | 20,5                      | 107,5                  |

(Продолжение таблицы)

| I  | 2    | 3   | 4   | 5  | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11    |
|----|------|-----|-----|----|------|------|------|------|------|-------|
| 6  | г    | 1,2 | 1,8 | 33 | 84,0 | 46,0 | 54,0 | 20,0 | 26,5 | 110,5 |
| 5  | б, в | 1,2 | 1,8 | 33 | 45,0 | 94,0 | 6,0  | -    | -    | -     |
| 7  | б    | 1,2 | 3,6 | 33 | 89,0 | 48,0 | 52,0 | 21,5 | 16,5 | 105,5 |
| 3  | б    | 1,2 | 0,9 | 33 | 90,0 | 36,0 | 74,0 | 6,5  | 15,5 | 105,5 |
| 11 | б    | 1,2 | 1,8 | 33 | 81,0 | 44,0 | 56,0 | 21,0 | -    | -     |
| 20 | а, г | 1,2 | 1,8 |    | 93,0 | 47,0 | 53,0 | 27,4 | 12,7 | 105,7 |
| 21 | а, г | 1,2 | 1,8 |    | 91,0 | 43,0 | 52,0 | 24,6 | 14,5 | 105,5 |
| 22 | г    | 1,2 | 0,3 |    | 85,8 | 25,0 | 75,0 | 9,8  | 17,2 | 103,0 |
| 23 | б    | 1,2 | 0,3 |    | 88,5 | 32,0 | 68,0 | 9,5  | 17,2 | 105,7 |
| 26 | г    | 1,2 | 0,9 |    | 96,0 | 26,0 | 74,0 | 17,5 | 18   | 104,0 |
| 27 | б    | 1,2 | 0,6 |    | 87,0 | 31,0 | 69,0 | 17,5 | 17,5 | 102,5 |
| 44 | б, в | 1,2 | 0,9 |    | 38,0 | 87,0 | 13,0 | -    | -    | -     |
| 46 | б    | 0,5 | 1,5 |    | 53,0 | 8,0  | 92,0 | 1,0  | -    | -     |
| 33 | б    | 0,5 | 1,5 |    | 50,0 | 22,0 | 78,0 | 1,0  | -    | -     |
| 30 | б    | 0,5 | 1,5 |    | 50,5 | 7,0  | 93,0 | 1,0  | -    | -     |
| 31 | б    | 0,3 | 1,5 |    | 36,0 | 6,0  | 94,0 | 1,0  | -    | -     |
| 32 | г    | 0,3 | 1,0 |    | 34,0 | 10,0 | 90,0 | 1,0  | -    | -     |

Условия: а) К реактиву гриньяра было до прибавления сорбилацетата добавлено дополнительное количество ТГЭ, в опытах № 28 и 21 - 80 мл, в опыте 20 - 40 мл.

б) ДТХК ввели в реакцию в смеси с сорбилацетатом.

в) Реакционную смесь разлагали сразу после прибавления сорбилацетата.

г) ДТХК прибавляли к раствору гриньяра до прибавления сорбилацетата.

д) 1/3 ДТХК прибавляли к раствору гриньяра до прибавления сорбилацетата. 1/3 в смеси с сорбилацетатом, 1/3 - в течение 45 минут после прибавления сорбилацетата.

гриньяра-додекана. Выходы его составляли до 30% от теоретического.

Полученных нами данных недостаточно для выявления механизма влияния дилитийтетрахлоркупрата на ход реакции. Очевидно, что независимость скорости реакции от концентрации ДТХК исключает возможность промежуточного возникновения алкилкупратов /5/.

Все замеченные особенности согласуются с опубликованным в литературе предположением, что соли меди образуют промежуточное комплексное соединение, охватывающее как субстрат, так и реагент, а продукты реакции образуются разложением такого комплекса /6/.

Образование додекана также трудно объяснить разложением образующихся промежуточных медьорганических соединений, как показано для нескольких соединений в литературе /5/. n-Гексилмагнийбромид в присутствии ДТХК в наших условиях за 5 часов не изменялся.

Нами был исследован также изомерный состав образующегося 2,4-додекадиена. Во всех случаях соотношение всех образующихся четырех изомеров было одинаково и не зависело от условий реакции. Исходный сорбилацетат имел стереоизомерную чистоту не ниже 99%. В образующемся продукте было обнаружено около 85% E, Z-2,4-додекадиена и 8-10% E, -2,4-додекадиена. Остальное составляли два других изомера.

#### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ был выполнен на приборе "Вырухром" с детектором ПИД. Колонка 3 м x 3 мм, 3% СКФТ-100 на Chromaton Super O, 125 - 0,160. мм. Для разделения E, Z-изомеров была использована колонка с жидким кристаллом, 3 м x 3 мм, 10% ВПБ. Более детально см. /1/.

Сорбилацетат был получен восстановлением сорбиновой кислоты алюмогидридом лития по /9/ и ацелированием образующегося спирта по общеизвестной методике. Чистота продукта была определена по ГЖХ, а также по ИК и УФ спектрам.

Дилитийтетрахлоркупрат (ДТХК) был изготовлен согласно /8/.

н-Гексилмагнийбромид синтезировался партиями из свежеперегнанного н-гексилбромида и магния. Для этого в I-литровую колбу взвешивали II г (0,46 г.-атома) опилок магния, активировали кристалликами йода и прибавляли 30 мл 50% раствора н-гексилбромида в ТГФ. Смесь нагревали на масляной бане до 60°C и после начала реакции по каплям в течение I-I,5 часов прибавляли раствор оставшегося н-гексилбромида в 400 мл ТГФ. Для реакции было взято 66 г (0,4 молей) н-гексилбромида. После этого смесь нагревали еще I час при 60-65°C и после охлаждения доводили объем полученного раствора н-гексилбромида до 500 мл.

Все работы проводились в атмосфере аргона. Защита от влаги - при помощи гидрида кальция.

Тетрагидрофуран был освобожден от перекисей, высушен над гидридом кальция и в атмосфере аргона отогнан от этилмагнийбромида. Для реакции применялся только свежеперегнанный растворитель.

Содержание н-гексилмагнийбромида было определено титрованием разложенного 0,1 N HCl реактива гриньяра по стандартной методике и составлено 96-98%. Из каждой партии изготовленного реактива также отобрали пробы по 20-60 миллимолей и разлагали как описано ниже. В пробах было определено количество образующегося в ходе реакции додекадиена. Его содержание ни в одной партии не было выше 2,0% от теоретического, что соответствует выходу реактива гриньяра около 98%.

Алкилирование сорбилацетата с н-гексилмагнийбромидом было проведено в 250 мл-ой четырехгорлой круглодонной колбе. К колбе были присоединены механическая мешалка, капельная воронка, термометр и входная трубка для аргона. Защита от влаги была обеспечена хлоркальциевой трубкой.

При помощи стеклянного медицинского шприца под аргоном в колбу вносили нужное количество раствора гриньяра (20-80 миллимолей) и охлаждали смесь льда с хлористым натрием до -5°C. Затем к реактиву гриньяра добавляли из капельной воронки I раствор сорбилацетата в ТГФ. Скорость прибавления выбиралась такой, чтобы температура оставалась в пределах от 0 до -5°C.

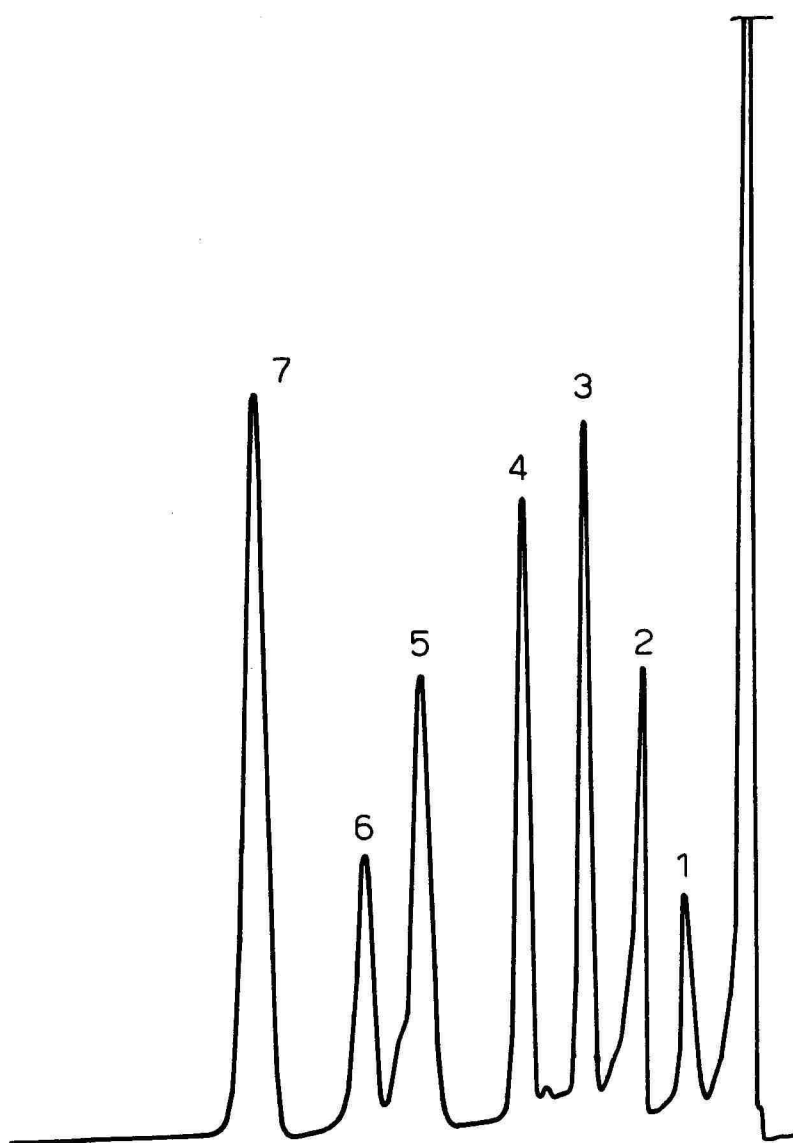


Рис. I. Хроматограмма реакционной смеси (Опыт № I, отношение пиков см. в экспериментальной части).

В среднем время прибавления составляло 45 минут. Перемешивание при этой температуре продолжали еще 2 часа, затем оставляли на ночь. При этом, по мере оттаивания охлаждающей ванны, температура смеси поднималась до комнатной.

На следующий день к смеси прибавляли равный ей объем насыщенного раствора хлористого аммония. Органический слой отделяли, водную фракцию экстрагировали дважды н-гексаном по 25-40 мл. Органический слой соединяли и промывали насыщенным раствором хлористого натрия. К полученной смеси добавляли в качестве внутреннего стандарта метилбензоат и доводили н-гексаном до объема 175 мл. Количество метилбензоата было взято из расчета 0,55 мл на каждые 10 миллимолей исходного реактива гриньяра.

Полученный раствор использовали для анализа продуктов. Типичная хроматограмма приведена на рис. 1. Условия хрома-

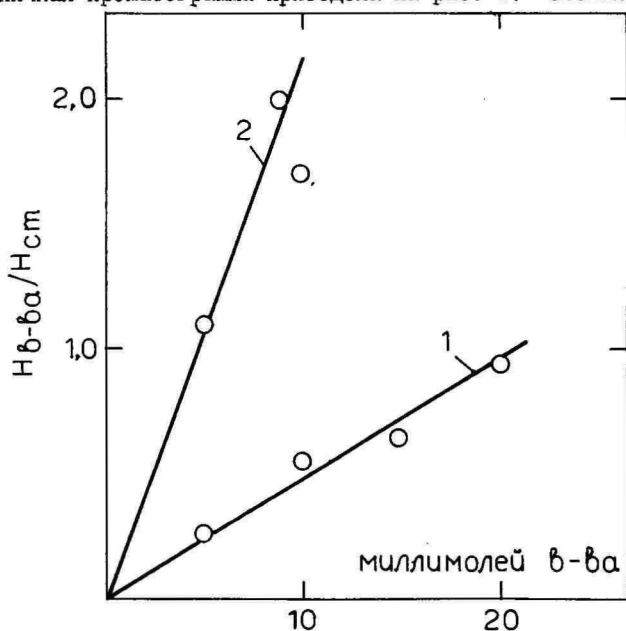


Рис. 2. Калибровочные кривые для сорбицетата /1/ и додекана /2/.

тографирования являлись постоянными для всех опытов (температура колонки 80°C, входное давление газо-носителя азота 0,95 атм, темп. испарителя 200 °C). Методом добавок доказаны следующие пики на хроматограмме (см. рис. 1): 1 и 2 - неидентифицированные вещества, образующиеся в ходе реакции; 3 - додекан; 4 - 4-винил-2-октан; 5 - 8,10-додекадиен; 6 - сорбилацетат; 7 - метилбензоат (внутренний стандарт). Для анализа были использованы соотношения высоты пиков к высоте пика метилбензоата.

Для определения количества сорбилацетата и образующегося додекана были изготовлены калибровочные растворы, содержащие метилбензоат (внутр.стандарт) и анализируемые вещества. Количество внутреннего стандарта составляло 0,55 мл на каждые 10 миллимолей вещества. Калибровочный график для этих веществ приведен на рис. 2.

Полученные, в ходе экспериментальных работ, данные, приведены в таблице.

### Л и т е р а т у р а

1. Fouquet. G., Schlosser. M., Angew. Chemic, Int. Edtn., 1974, p. 82.
2. Schlosser M., Angew. Chem., Int. Edtn., 1974 vol.13, N 11, p. 701.
3. Bestmann H.J., Vostrowsky S., Tetrahedron Lett., 1978, N 14, p. 3329.
4. Мыттус Э. и др. Первое всесоюзное совещание по химической коммуникации животных. Тезисы докладов, М., 1979, 96.
5. Wada K., Tamura M., Kochi J., Journ. Am. Chem. Soc. 1970, vol 92 N 22, p. 6656.
6. Normant J.F. Pure and Appl. Chem. 1978, vol.50, p.709.
7. Каск Р., Мязорг У., Феромоны в защите сельскохозяйственных культур, Тарту, 1981, 303.
8. Tamura M., Kochi J., Synthesis, 1971 N 6, p. 303.
9. Roberts J.D., Sauer C.W., Journ. Am. Chem. Soc. 1949, vol. 71, p. 3925.

ON SOME FACTORS OF THE ALKYLATION OF SORBYLACETATE  
WITH n-HEXYLMAGNESIUM BROMIDE

E.R. Mõttus, E.H. Loodmaa, R.H. Kask

S u m m a r y

The alkylation of sorbylacetate with n-hexylmagnesium bromide in THF with dilithiumtetrachlorocuprate results in the formation of three basic products: 8,10-dodecadien(II), 4-vinyl-oct-2-en (III) and n-dodecane (IV). If the cuprum complex does not take part in the reaction, the basic product is branched dien (III). In the presence of 3-10 mol/per cent of dilithiumtetrachlorocuprate II and III are formed as the basic products of the reaction. It has been shown that the formation of II is always associated with the formation of some amount of n-dodecane. The quantities of III and IV formed depend on the conditions of the reaction. The study deals with the influence of the amount of dilithiumtetrachlorocuprate, the ratio of the reagents, ways of their introduction and their concentration levels upon the reaction of alkylation.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ  
ГАЗОВОГО ЭКСТРАКТА БУРОВОЙ МУКИ КОРОЕДА ТИПОГРАФА

Лебедева К.В., Васильева В.С., Щербакова Г.Д., Бочарова Н.И.

Всесоюзная НИИ химических средств защиты растений

Из более 60 соединений, содержащих в газовом экстракте буровой муки короеда типографа хромато-масс-спектрометрическим исследованием установлены структуры 25 соединений - терпенов и терпеноидов.

В сравнении с экстрактами прямой кишки короеда типографа *Ips tyrographus* различные экстракты буровой муки, а также фракции, полученные разными методами выделения из них, используются в 50-100 раз меньших количествах для достижения



равного эффекта привлечения в условиях леса. Экстракт буровой муки короеда типографа инертным газом был активней водного экстракта (I) и экстракта органическими растворителями (2,3). Более высокая активность (как в лаборатории, так и в лесу) у конденсата летучих веществ буровой муки в сравнении с ее другими экстрактами была отмечена и для других видов короедов (4)<sup>x</sup>.

Для получения газового экстракта буровую муку весеннего сбора помещали в стеклянную трубку (600 мм x 50 мм) и в течение 50 час продували чистым гелием со скоростью 50 мл/мин при 60°C. Летучие вещества собирали в стеклянные ловушки типа промывалок, заполненные стеклянными кольцами и охлаждаемые тв. CO<sub>2</sub>. Собранные в ловушки газовый экстракт буровой муки дважды вымывали серным эфиром, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и хранили до анализа при температуре -5+-10°C. Поскольку газовый экстракт буровой муки состоит в основном из легколетучих соединений и не должен содержать тяжелолетучих балластных веществ, было предпринято непосредственное исследование целого экстракта на хромато-масс-спектрометре. Для этого аликвоту полученного экстракта вводили в капиллярную колонку 25 м x 0,25 мм, покрытую фазой SE-30, хромато-масс-спектрометра LKB 2091 (Швеция) при следующих условиях программирования температуры: 40°/20 мин/→70°/25 мин/→→4°/мин→230°. По хроматограмме определили, что газовый экстракт буровой муки содержит около 60 соединений. Структуры 25 веществ были найдены машинным библиотечным поиском и дополнительно подтверждены сравнением масс-спектров этих соединений с масс-спектрами веществ по разным литературным источникам (7-9).

В газовом экстракте содержатся как вещества, известные в качестве составных компонент экстрактов древесины и коры хвойных деревьев или входящие в состав хвойных эфирных масел (10), так и вещества, ранее в составе растительных продуктов хвойных пород не найденные. Так среди веществ, наличие кото-

---

<sup>x</sup> Особенно активными были фракции, полученные в результате очистки тонко-слоистой хроматографией (5,6).

рых в экстракте можно приписать дереву-хозяину, были идентифицированы терпеновые и ароматические углеводороды, такие, как  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен,  $\Delta^3$ -карен, камфен, п-цимол, фенхен и мирцен, углеводороды сесквитерпенового ряда ( $\gamma$ -кадинен, лонгифолен). Кислородсодержащие терпеноиды, найденные в газовом экстракте буровой муки, всего вероятней, являются продуктами жизнедеятельности короода типографа, и относятся к моно- и бициклическим спиртам терпенового ряда, таким, как туйиловый спирт, изо-пулегол, сабинен-гидрат,  $\beta$ -каран-транс-2-ол, ментол, сабинол или к кетонам, таким, как пулегон, вербенон и, наконец, среди кислородсодержащих терпеноидов обнаружен ацетат борнанола-3.





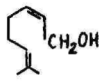





Поскольку каждое из 60 соединений синтезировать и проверить в условиях леса практически невозможно, необходимо было сузить количество соединений, потенциально ответственных за активность буровой муки. Для этого было предпринято, с одной стороны, ЭАГ-тестирование найденных в газовом экстракте и имевшихся в нашем распоряжении терпеноидов, а с другой стороны, - деление газового экстракта буровой муки скоростной жидкостной хроматографией под давлением. Скоростная жидкостная хроматография под давлением была проведена на хроматографе фирмы ALTEX, модель 322 MP с колонкой 250 мм x 10 мм с Lichrosorb Si 60 (Merck) при элюировании линейным градиентом: пентан-эфир (50%-пентан) (10 мин)<sup>х</sup>. Пятьдесят полученных фракций предварительно подвергались ЭАГ-тестированию по ранее описанной методике (II). По результатам ЭАГ-тестирования 15 фракций были отобраны для испытаний в условиях леса по ранее описанной методике (5). Две фракции, показавшие максимальное привлечение в условиях леса, А и Б, были исследованы сочетанием хроматомакс-спектрометрии с машинным библиотечным поиском. Во фракции А содержится не менее 12 соединений. Кроме борнанола-ацетата с  $M^+$  196, найденного в неразделенном газовом экстракте, во

---

<sup>х</sup> Авторы приносят глубокую благодарность Иванченко В.А. за разделение газового экстракта с использованием жидкостной хроматографии.

Таблица I

Результаты ЭАГ-тестирования некоторых терпеноидов газ-  
зового экстракта и ряда их производных (эталон-буровая  
мука)

| №<br>п/п | Формула<br>вещества   | Название вещества                             | Сигнал по отно-<br>шению к эталону<br>(в %) |
|----------|---|---|---|
| I.       |                                      | $\alpha$ -пинен                               | 71,4  |
| 2.       |                                      | $\beta$ -пинен                                | 61,1  |
| 3.       |                                      | окись $\alpha$ -пинена                        | 82,6  |
| 4.       |                                      | вербенон                                      | 68,9  |
| 5.       |                                      | 3,7-диметил-2,6-октади-<br>ен-1-ол (гераниол) | 40,0  |
| 6.       |                                      | сабинен-гидрат                                | 145,4                                       |
| 7.       |                                     | $\gamma$ -кадинен                             | 154,8                                       |
| 8.       |                                    | $\alpha$ -окись каранола-2                    | 83,8  |
| 9.       |                                    | $\alpha$ -окись каранола-5                    | 105,7                                       |
| 10.      |                                    | карен-6-он-5                                  | 97,3  |
| II.      | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ | диметилвинилкарбинол                          | 80,0  |

фракции А обнаружены диметилвинилкарбинол, окись  $\alpha$ -пинена и 2,7-диметил-1,4-октадиен-3-ол, а в фракции Б кроме Z-каран-Е-2-ола, найденного в исходном газовом экстракте, обнаружены такие непредельные спирты, как 2,7-диметил-3,7-октадиен-2-ол, 2,7-диметил-3,6-октадиен-1-ол, 2,7-диметил-2,6-октадиен-1-ол и 3,7-диметил-2,6-октадиен-1-ол, составляющие по массе большую часть веществ, входящих в состав этой фракции, содержащей не менее 20 веществ.

Результаты ЭАГ-тестирования представлены в таблице I. Наиболее активные вещества (окись  $\alpha$ -пинена, сабинен-гидрат,  $\psi$ -кадиен,  $\alpha$ -окись каранола-2,  $\alpha$ -окись каранола-5, каран-6-он-5) переданы на испытания в ольфактометрах в условиях леса с тем, чтобы в случае их активности испытать их в качестве синергистов к привлекающей смеси, рекомендуемой к практическому использованию (I2, I3).

#### Л и т е р а т у р а

1. Тищенко А.И., Васильева В.С., Лебедева К.В., "Хеморецепция насекомых", № 7, 1982 (в печати), Вильнюс.
2. Тищенко А.И., Лебедева К.В., Васильева В.С., Щербакова Г.Д., Ческис В.А., "Хеморецепция насекомых", № 3, 23-29, 1978, г. Вильнюс.
3. Иванченко В.А., Лебедева К.В., Васильева В.С. и др. "Хеморецепция насекомых", № 4, 113-120, 1979, Вильнюс.
4. Birch M.C., Tilden P.E., Wood D.L., Browne L.E., Young J.C., J. Insect Physiol. 1977, 23, (11-12) 1373.
5. Озолс Г.Э., Бичевскис М.Я., "Защита хвойных в Латвийской ССР", 19-41, 1976, Рига.
6. Васильева В.С., Лебедева К.В., Щербакова Г.Д., Капралова Л.В., "Защита хвойных в Латвийской ССР", 5-18, 1976, Рига.
7. Артемьев Б.В., Мистрюков Е.А., Прикладная биохимия и микробиология XV, 2, 207, 1979.
8. Thomas A.F., Willhalm B., Helv. Chim. Acta 1964, 47, 475.
9. Thomas A.F., Willhalm B., J. Chem. Soc. (B) 219, 1966.

10. Озолс Г.Э., Бичевскис М.Я., Галванс У.И., "Защита леса", 24-28, 1973, Рига.
11. Васильева В.С., Минор А.В., "Хеморецепция насекомых", № 2, 239-244, 1975, Вильнюс.
12. O'Sullivan D.A., Chem. and Eng. News 1979, 57(31), 10-14.
13. Временные методические указания по применению феромона для надзора и защиты еловых насаждений от короеда ти - пографа, Гослесхоз., М., 1981.

# MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF GAS EXTRACT OF IPS TYPOGRAPHUS BARK BEETLE FRASS

K.V.Lebedeva, V.S.Vasilyeva, G.D.Scherbakova, N.I.Bocharova

## S u m m a r y

Mass-spectrometry was used to establish the structure of twenty-five terpenes and terpenoids of the over sixty compounds contained in the gas extract of Ips typographus bark beetle frass.

## СТАНДАРТИЗАЦИЯ ФЕРОМОННЫХ ЛОВУШЕК ДЛЯ ЯБЛОННОЙ ПЛОДОЖОРКИ

Т.П.Богданова, Г.И.Филимонов

Всесоюзный научно-исследовательский институт защиты  
растений

Отечественные феромонные приманки СР-К и СР-2 одинаковы по биологической активности, но обе уступают кодлемону. В условиях низкой численности вредителя ловушки Аттракон А с СР-К надежны в работе не менее месяца, если суммарный улов не превышает 30 бабочек на ловушку. При более высокой численности необходимо регулярно, через каждые 2 недели, обновлять клеевую поверхность или целиком заменять ловушки свежими.

В настоящее время в нашей стране успешно синтезируется половой аттрактант яблонной плодожорки, обладающий высокой биологической активностью, найдены препаративные формы, позволяющие сохранять активность приманки, разработаны конструкции ловушек и рецептуры незасыхающего клея. На основе широких производственных испытаний составлены рекомендации по применению феромонных ловушек для наблюдения за динамикой лёта бабочек, картирования садов, выявления очагов наибольшей зараженности плодожоркой, определения необходимости истребительных мероприятий и сигнализации их оптимальных сроков.

Основной задачей на пути внедрения отечественного препарата в практику защиты растений является создание стандартного промышленного образца феромонной клеевой ловушки.

В 1977-80 гг. по решению Проблемного совета по новым методам проводились по единой методике (4) зональные испытания отечественных феромонных ловушек. Ловушки вывешивались в промышленных яблоневых садах, в периферийной части кроны, с западной стороны дерева, на высоте около 2 м. При размещении ловушек по участку разные варианты опыта чередо-

вались и находились друг от друга и от края сада на расстоянии 25-30 м. При этом ловушки развешивались в 2 параллельных рядах, находящихся также на расстоянии 25-30 м друг от друга. По обоим концам каждого ряда на стандартном расстоянии вывешивались буферные ловушки, уловы которых в опыте не учитывались. Ловушки просматривались каждые 7 дней. Пойманные бабочки яблонной плодовой гнили подсчитывались и удалялись. По мере загрязнения липкой поверхности клей обновлялся или все ловушки заменялись новыми. В 1980 г. испытывались материалы, получившие положительную оценку в предварительных опытах предыдущих лет и имеющие перспективу промышленного изготовления: картонная ловушка Атракон А (ПОБХ "Флора") и близкая к ней по конструкции ловушка ВНИИБМХР, феромонные приманки Тартуского государственного университета в препаративных формах СР-К и СР-2. В качестве эталона использовались ловушки Феротрап IC с кодлемоном (фирма Зоекон, США). Все ловушки, за исключением Феротрап IC, смазывались клеем Пестификс. Опыт проводился в 5 повторностях в промышленном яблоневом саду "Пригородный" Симферопольского района Крымской области. Результаты, приведенные в таблице I, показывают, что феромонная приманка СР-К привлекает такое же количество бабочек, как СР-2, и является более экономичной, т.к. содержит в 2,5 раза меньше чистого феромона, чем СР-2. Обе препаративные формы уступают по биологической активности кодлемону, однако 4-летние зональные испытания показали, что динамика вылова бабочек яблонной плодовой гнили на кодлемон и феромон отечественного синтеза совпадает, что позволит использовать отечественные феромоны в практической работе. Попытка увеличить эффективность препаративной формы серии СР за счет увеличения количества капсул в одной ловушке не дали положительного результата. В опыте, где сравнивался улов ловушек с I капсулой СР-2, тремя капсулами СР-2 и I кодлемоном было поймано соответственно  $45,7 \pm 14,46$ ,  $38,8 \pm 9,89$  и  $53,5 \pm 8,01$  самцов яблонной плодовой гнили. Таким образом, увеличение количества капсул СР-2 в одной ловушке не только не повысило, но даже несколько снизило общую аттрактивность приманки: количество пойманных самцов на 3

Таблица I

Сравнительная оценка феромонных приманок  
и ловушек для яблонной плодожорки

| Ловушка      | Приманка | Количество пойманных самцов        |  |
|--------------|----------|------------------------------------|--|
|              |          | Крым, в среднем<br>на ловушку, шт. | Общий результат зо-<br>нальных испытаний,<br>относительные числа |
| Атракон<br>А | СР - К   | 66,4 ± 11,63                       | 14,4 ± 1,76  |
| Атракон<br>А | СР - 2   | 78,2 ± 14,07                       | 11,5 ± 2,14  |
| Атракон<br>А | кодлемон | 97,0 ± 5,19                        | 32,5 ± 4,27  |
| ВНИИБМЗР     | СР - К   | 70,0 ± 3,85                        | 14,0 ± 1,77  |
| ВНИИБМЗР     | кодлемон | 91,5 ± 14,76                       | 29,3 ± 3,74  |
| Феротрап     | кодлемон | 93,8 ± 6,17                        | 30,0 ± 1,88  |

капсулы СР - 2 и кодлемон существенно различаются при  $p < 0,01$ . В аналогичных опытах с кодлемоном был получен сходный результат: помещение в ловушку более одной капсулы не увеличивает общую аттрактивность приманки. Очевидно, одна капсула кодлемона и СР - 2 выделяет феромон в концентрации близкой к предельной, которую могут различать самцы яблонной плодожорки. Ловушка Атракон А (ПОБХ "Флора") и аналогичные ловушки в модификации ВНИИБМЗР равноценны по уловистости бабочек, а при использовании в качестве приманки кодлемона не уступают американской Феротрап IC (табл. I). Следует подчеркнуть при этом, что клеевая поверхность ловушки Атракон А лучше защищена от попадания пыли и мусора, чем у других типов ловушек. Близкие результаты были получены также другими участниками испытаний (2,3,5). В последней графе таблицы I представлен общий итог зональных испытаний, проведенных силами 10 научно-исследовательских учреждений, находящихся в разных географических зонах СССР. Ввиду того, что работа выполнялась на разных уровнях численности плодожорки,



Таблица 2

Сравнительная биологическая активность свежих и старых  
(после месячного использования) феромонных приманок

Крым, 1980

| Приманка |          | Количество пойманных самцов яблонной плодовой жорки, шт. |                 |                 |                 |                  |
|----------|----------|--|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
|          |          | 17 июля  | 24 июля         | 31 июля         | 7 августа       | Всего            |
| СР-К     | свежая   | 14,0 $\pm$ 2,39  | 22,4 $\pm$ 5,49 | 31,8 $\pm$ 3,81 | 28,8 $\pm$ 3,57 | 97,0 $\pm$ 4,26  |
|          | старая   | 8,6 $\pm$ 1,6  | 14,2 $\pm$ 3,47 | 20,5 $\pm$ 1,43 | 40,0 $\pm$ 6,07 | 83,0 $\pm$ 2,50  |
|          | эмпирич. | 1,88   | 1,26            | 2,78            | 1,58            | 2,80             |
| СР-2     | свежая   | 12,4 $\pm$ 3,44  | 21,6 $\pm$ 4,43 | 33,2 $\pm$ 3,60 | 44,0 $\pm$ 9,26 | 109,2 $\pm$ 5,55 |
|          | старая   | 7,4 $\pm$ 2,16   | 16,0 $\pm$ 3,70 | 17,2 $\pm$ 3,93 | 25,0 $\pm$ 2,85 | 65,6 $\pm$ 5,92  |
|          | эмпирич. | 1,23   | 0,97            | 1,13            | 1,97            | 5,38             |

в таблице представлены преобразованные данные, выраженные в относительных числах. Эти обобщенные результаты подтверждают сделанный выше вывод относительно равноценности ловушек Атракон А, ВНИИБМЗР с Феротрап IC и разницы в биологической активности отечественных феромонных приманок по сравнению с кодлемоном.

Опытами предыдущих лет было установлено, что синтетические феромонные приманки СР-К и СР-2 могут сохранить биологическую активность в ловушках в течение всего летнего сезона, однако степень их аттрактивности для самцов плодовой жорки постепенно снижается. Специальными опытами было установлено, что в течение первого месяца использования аттрактивность обеих феромонных приманок весьма стабильна. Например, ловушками с постоянно находившимися в них капсулами СР-К было поймано за месяц такое же количество бабочек, как ловушками с еженедельно заменявшимися СР-К – в среднем соответственно  $57,9 \pm 4,35$  и  $53,1 \pm 5,07$  самцов яблонной плодовой жорки на I ловушку.

Биологическая активность СР-К и СР-2 начинает снижаться, как правило, после I-I,5 месячного срока использования. С 12 июня по 21 августа 1980 г. в условиях Крыма проводился опыт по сравнению аттрактивности феромонных приманок разного "возраста" – свежей (только что внесенной в опыт) и старой (после месячного использования в ловушке). В начале эксперимента было вывешено по стандартной методике по 10 ловушек Атракона А с СР-К и СР-2. Через месяц, 10 июля, в пяти ловушках обоих вариантов феромонные приманки были заменены на соответствующие свежие, а в остальных пяти сохранены прежние, после чего наблюдения продолжались до 7 августа. К моменту замены приманок на ловушки с СР-К и СР-2 было поймано за месяц одинаковое количество бабочек, в среднем соответственно 21,0 и 21,6 штук на ловушку. В процессе опыта клеевая поверхность ловушек регулярно очищалась и обновлялась. Результаты, представленные в таблице 2, позволяют судить о том, что свежие приманки обоего типа более привлекательны для самцов яблонной плодовой жорки, чем после месячного

использования. Тем не менее за каждый отдельный учет разница статистически не существенна за исключением данных по СР-К за 31 июля. Существенно различаются только общие уловы за месяц: для СР-К при  $p < 0,05$ , а для СР-2 при  $p < 0,001$ . Результаты этого опыта подтверждают также сделанное ранее заключение о равноценности феромонных приманок СР-К и СР-2. "Возраст" самих ловушек Атракон А не имеет существенного значения для их уловистости, если клеевая поверхность регулярно очищается и обновляется.

В 1980 г. в условиях Крыма проводился опыт, где сравнивалась уловистость ловушек, бывших до этого в употреблении 1,5 месяца и отловивших в среднем по 24 бабочки, с новыми ловушками того же типа. Ловушки вывешивались парами в 7 повторностях. В обоих вариантах были использованы свежие приманки СР-К и наблюдение велось в течение месяца. На фоне невысокой численности бабочек старые ловушки Атракон А не отличались по уловистости от новых – в течение месяца ими было поймано в среднем на ловушку соответственно 13,0 и 13,1 самца.

При сравнении старых и свежих комплектов феромонных ловушек (Атракон А + СР-К) были использованы комплекты, вывешенные предварительно в сад за 1,5 месяца до начала данного опыта и отловившие за этот срок в среднем по 10 бабочек. Опыт проводился в 10 повторностях, пойманные бабочки подсчитывались и удалялись из ловушек 1 раз в неделю, но клеевая поверхность не обновлялась. Парное сравнение свежих и старых комплектов показало, что новыми феромонными ловушками за месяц опыта (с 30 июня по 31 июля 1980 г.) отловлено почти в 2 раза больше бабочек, чем старыми – в среднем соответственно  $21,8 \pm 3,78$  и  $12,6 \pm 3,42$  самцов на ловушку. Четкая разница в пользу нового комплекта наблюдалась в течение всего месяца и в каждой из 10 пар. Таким образом, в данных условиях срок надежной работы феромонной ловушки не превышает 1,5 месяца. Сходные результаты получены в Белоруссии (1).

Определение сроков стабильной работы феромонных ловушек имеет большое практическое значение как при наблюдениях

за развитием вредителя, так и для сигнализации истребительных мероприятий, необходимость и сроки которых связываются с величиной улова.

С целью определения сроков стабильной работы феромонных ловушек в 1981 г. проводился полевой опыт, в котором сравнивались уловы постоянно висящих ловушек с регулярно заменяемыми каждые 10 дней свежими аналогичными феромонными ловушками - Атракон А с приманкой СР-К. Опыт проводился по стандартной методике, в 10 повторностях, в промышленном яблоневом саду совхоза "Пригородный" Симферопольского района, Крымской области и повторялся дважды: во время лета перезимовавшей генерации яблонной плодовой (май-июнь) и во время лёта бабочек летней генерации (июль-август). Эти периоды различались метеорологическими условиями и уровнем численности вредителя. Ловушки вывешивались парами (постоянная и сменная), соприкасаясь друг с другом боковыми сторонами, но схема расположения пар по участку соответствовала стандартной методике. В июле-августе опыт проводился одновременно двумя сериями: I серия точно повторяла схему опыта в мае-июне, во II серии ловушки располагались также по стандартной схеме, но по одной на дерево. Учет проводился 1 раз в 10 дней, одновременно со сменой ловушек. Клеевая поверхность постоянных ловушек в течение всего опыта не обновлялась. Результаты опыта в мае-июне представлены в таблице 3. Лёт бабочек яблонной плодовой перезимовавшей генерации начался после 8 мая. В условиях умеренной температуры и невысокой численности бабочек уловистость постоянных ловушек по сравнению со свежими не снижается в течение 40 дней. После 8 июня, когда за декаду в ловушку стало попадать в среднем до 20 бабочек, уловистость постоянных ловушек стала снижаться: в учете 18 июня разница в улове постоянной и сменной ловушек существенна при  $p < 0,05$ , а 29 июня уже при  $p < 0,001$ . Уловистость ловушек, находящихся в этих условиях в течение двух месяцев, снизилось по сравнению со свежими аналогичными ловушками в 3 раза. Параллельный опыт, проведенный в условиях низкой численности яблонной

Изменение уловистости феромонных ловушек в период лёта перезимовавшей  
генерации яблонной плодовой

Крым, 28 апреля - 29 июня 1981 г.

| Дата<br>учета | Среднее количество самцов, шт., пойман-<br>ных на I ловушку |                 | Среднедекадная темпера-<br>тура воздуха, °C |
|---------------|---|-----------------|---|
|               | постоянную  | сменную         |   |
| 8.V           | 0   | 0               | 11,4  |
| 18.V          | $1,1 \pm 0,35$  | $1,1 \pm 0,31$  | 12,3  |
| 28.V          | $8,1 \pm 1,56$  | $9,6 \pm 2,31$  | 13,9  |
| 8.VI          | $19,1 \pm 3,14$   | $20,6 \pm 3,64$ | 18,2  |
| 18.VI         | $14,2 \pm 2,21$   | $20,4 \pm 1,88$ | 21,3  |
| 29.VI         | $7,4 \pm 1,41$  | $20,4 \pm 1,82$ | 23,0  |

плодожорки, где средний улов колебался от 0,1 до 3,9 самцов на ловушку, не выявил существенных различий между постоянными и сменными ловушками в течение двух месяцев.

Результаты аналогичного опыта в июле-августе представлены в таблице 4. В условиях жаркого лета и высокой численности бабочек уловистость феромонной ловушки Атракон А с СР-К снижается почти вдвое уже через 20 дней - разница существенна при  $p < 0,05$ . В дальнейшем этот разрыв резко увеличивается и через месяц после начала опыта уловистость постоянной ловушки снижается в 4-6 раз по сравнению со свежим компонентом. Учитывая, что аттрактивность СР-К стабильна по крайней мере в течение месяца, уловистость ловушки зависит, очевидно, главным образом от состояния клеевой поверхности, которая при больших уловах замусоривается чешуйками и другими остатками бабочек, что снижает ее липкие свойства. К тому же во время учетов часть клея удаляется из ловушек вместе с бабочками. По данным Riedl (6), покрытая бабочками и их остатками клеевая поверхность ловушки не обладает для самцов яблонной плодовой мушки репеллентными свойствами и снижение уловистости феромонной ловушки зависит, в основном, от степени механического загрязнения клея: при суммарном отлове бабочек в количестве 30-50 штук на клеевую поверхность около  $200 \text{ см}^2$  уловистость ловушки снижается почти в 2 раза. В наших опытах снижение уловистости ловушки Атракон А, клеевая поверхность которой составляет  $190 \text{ см}^2$ , начинается также при суммарном улове 30 и более бабочек.

Таким образом, продолжительность стабильной работы феромонной ловушки Атракон А с приманкой СР-К в значительной мере зависит от численности бабочек яблонной плодовой мушки. В условиях низкой численности вредителя, когда эти ловушки используются для сигнализации необходимости и оптимизации сроков истребительных мероприятий при критериях до 5 бабочек за неделю, ловушки Атракон А с СР-К надежны в работе не менее месяца, если суммарный отлов составляет около 30 бабочек на ловушку. На фоне высокой численности бабочек, когда суммарный улов быстро нарастает до 30 и более бабочек на

Таблица 4

Изменение уловистости феромонных ловушек в период лёта бабочек  
летней генерации

Крым, 1 июля - 10 августа 1981 г.

| Дата<br>учета | <u>Среднее количество самцов, шт., пойманных на 1 ловушку</u> |             |             |             | Среднедекадная<br>температура<br>воздуха, °С |
|---------------|---|-------------|-------------|-------------|--|
|               | постоянная  | сменная     | постоянная  | сменная     |  |
| 9.УП          | 18,6 ± 2,55   | 16,3 ± 2,08 | 17,2 ± 1,96 | 17,0 ± 2,49 | 20,5   |
| 20.УП         | 19,3 ± 1,45   | 38,3 ± 4,81 | 22,7 ± 2,77 | 38,3 ± 5,16 | 21,5   |
| 1.УШ          | 11,3 ± 2,32   | 44,5 ± 6,09 | 7,5 ± 1,70  | 50,8 ± 4,11 | 24,5   |
| 10.УШ         | 4,6 ± 0,75  | 9,5 ± 1,29  | 4,6 ± 1,33  | 14,2 ± 1,95 | 22,3   |

ловушку, необходимо иметь в виду возможность снижения уловистости ловушек и следить за состоянием клеевой поверхности, очищать ее от мусора и обновлять. Наиболее надежно в этих условиях заменять ловушки свежими через каждые 2 недели, причем делать это нужно одновременно во всех вариантах опыта.

### Л и т е р а т у р а

1. Быховец А.И., Сумарока А.В., Золотарь Р.М. Тезисы докл. - Феромоны в защите сельскохозяйственных культур. Тарту, 1981, 149-152.
2. Лейватегия Л.К. Тезисы докл. - Феромоны в защите сельскохозяйственных культур. Тарту, 1981, 43-45.
3. Мазина В.В., Федосимова О.С., Орынбаев С.О. Тезисы докл. - Феромоны в защите сельскохозяйственных культур. Тарту, 1981, 27-29.
4. Рекомендации по испытанию и применению половых феромонов в защите плодовых насаждений от яблонной, восточной и сливовой плодовой моли, Москва, МСХ СССР, 1980, 17.
5. Рябчинская Т.А., Колесова Д.А. Тезисы докл. - Феромоны в защите сельскохозяйственных культур. Тарту, 1981, 141-143.
6. Riedl H., Can. Entomol., 1980, 112(7), 655-663.

### STANDARDIZATION OF PHEROMONE TRAPS FOR THE CODLING MOTH

T.P. Bogdanova, G.I. Filimonov

### S u m m a r y

The study presents the results of testing home-produced pheromone traps. The pheromone preparations CP-K and CP-2 produced by the Laboratory of Organic Synthesis at Tartu State University proved to be of similar biological activity but they are both inferior to Codlemon. The traps Attraction A (produced by the Chemical Association "Flora", Estonia)



and analogous traps modified by the All-Union Research Institute of Biological Methods in Plant Protection in which the glue "Pestifix" was used, proved to be equal in effectiveness to the standardized "Pherotrap IC" of the Zoecon Firm (USA). The catching effectiveness of the Attracon A trap with the CP-K preparation depends to a degree upon the population of the codling moth. By a low population of the pest the traps are reliable at least a month—provided the mean catch is not over thirty moths per trap. By a higher population with the mean catch per trap easily exceeding thirty, it is necessary to regularly refresh the glue surface or replace the traps by fresh ones every two weeks.

УДК 632.935

## РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРОМОННЫХ ЛОВУШЕК В БОРЬБЕ С ЯБЛОННОЙ ПЛОДОЖОРКОЙ

Л.К. Лейватегия

Эстонская сельскохозяйственная академия

Опыты по использованию различных феромонных ловушек и препаративных форм в борьбе с яблонной плодовой жук в Эстонии показывают преимущество цилиндрических или патлатковидных ловушек, препаративных форм CP-2, Ф-3 и CP-K и клея "Пестификс". В отдельные годы при помощи феромонных ловушек можно было значительно понизить поврежденность плодов.

Феромонные ловушки в борьбе с яблонной плодовой жук в опытном саду кафедры садоводства и защиты растений ЭСХА регулярно применяются с 1976 г. Результаты опытов 1976 ... 1978 гг. уже опубликованы. В настоящей статье приведены результаты опытов 1979 ... 1981 гг. с различными типами ловушек, разными препаративными формами синтетического полового аттрактанта, разными клеями, а также выводы за весь период опытов.

Площадь участка садов, где были размещены ловушки с феромоном, в 1979 г. составила 5 га (общая площадь сада 8 га). Последние годы химических мер борьбы с вредителями и болезнями яблонь не проводилось. При размещении ловушек принимали во внимание плодоношение яблонь, а также стремились к тому, чтобы разные типы ловушек чередовались. Ловушки вывешивались с западной стороны дерева в периферийной части кроны на высоте около 2 м. Ловушки были вывешены в конце цветения яблонь (6-го июня), за исключением американских ловушек и ловушек ЦНИЛК, которые поступили на кафедру лишь 16-го июля. Учеты бабочек яблонной плодовой моли проводились по возможности регулярно с 8-го июня до конца лета.

Всего при помощи 52 ловушек отловлены 389 самцов яблонной плодовой моли. По типам ловушек среднее количество самцов плодовой моли на одну ловушку следующее: венгерские ловушки - 15,5, "Атракон М" - 13,4, "Атракон Т" - 9,8, "Моним С" - 7,4, картонные коробки для домашнего сыра - 6,5. Американскими ловушками и ловушками ЦНИЛК, которые были вывешены позднее других, в среднем на одну ловушку отловлено соответственно 11,0 и 0,6 бабочек.

Результаты ловли самцов яблонной плодовой моли по различным приманкам приведены в таблице I.

В среднем на одну ловушку: СР-2 - 8,2; Ф-3 - 15,0; Ф-3-Д - 10,8; Ф-0-Д - 6,3.

По вышеприведенным данным наиболее эффективными оказались венгерские ловушки, ловушки "Атракон М" и американские ловушки (два первых типа ловушек в известной мере подходят на американские ловушки). Из отечественных препаратов в ловушках "Атракон М" и "Атракон Т" наиболее эффективным оказался Ф-3, в ловушке "Моним С" (пластмассовая ловушка фирмы "Флора") препарат СР-2.

Результаты ловли бабочек яблонной плодовой моли при помощи различных клеев приведены в таблице 2.

Таблица I

Эффективность различных препаратов синтетического поло-  
вого аттрактанта в отношении самцов яблонной плодовой

| Ловушка     | Препарат  | Среднее ко-во<br>бабочек на од-<br>ну ловушку |
|-------------|-----------|---|
| "Моним С"   | СР - 2    | 9,5   |
|             | Ф - 3     | 7,0   |
|             | Ф - 3 - Д | 8,5   |
|             | Ф - 0 - Д | 3,3   |
| "Атракон М" | СР - 2    | 5,0   |
|             | Ф - 3     | 24,0  |
|             | Ф - 3 - Д | 17,5  |
|             | Ф - 0 - Д | 7,0   |
| "Атракон Т" | СР - 2    | 10,0  |
|             | Ф - 3 - Д | 6,5   |
|             | Ф - 3     | 14,0  |
|             | Ф - 0 - Д | 8,5   |

Таблица 2

Эффективность различных клеев в феромонных ловушках

| Ловушка     | Препарат | Клей        | Среднее кол-во<br>бабочек на од-<br>ну ловушку |
|-------------|----------|-------------|--|
| "Моним С"   | СР-2     | "Пестификс" | 9,5  |
|             |          | Пф - М-II   | 7,5  |
|             |          | Пф - М - I  | 9,5  |
|             |          | Пф - М - 2  | 3,3  |
| "Атракон М" | СР-2     | "Пестификс" | 10,5   |
|             |          | ПФ - М - II | 10,5   |
|             |          | ПФ - М - I  | 12,0   |
|             |          | ПФ - М - 2  | 20,5   |
| "Атракон Т" | СР-2     | "Пестификс" | 11,5   |
|             |          | ПФ - М - II | 7,5  |
|             |          | ПР - М - I  | 10,5   |
|             |          | ПФ - М - 2  | 11,5   |

В среднем было отловлено бабочек на "Пестификс" - 10,5; ПФ-М-II - 8,2; ПФ-М-I - 10,5; ПФ-М-2 - 11,8.

Клеи КЗР-I и КЗР-2 получены одновременно с ловушками ЦНИЛК. Среднее количество бабочек на одну ловушку ЦНИЛК с клеем КЗР-I было 0,2, с клеем КЗР-2 - 0,8, с "Пестификсом" - 0,5. Приманкой в ловушках была СР-2.

Процент поврежденных плодов в этом году был низким - в падалицах в среднем 8,0, в собранном урожае - 0,6. В соседних садах, где феромонных ловушек не было и химические меры борьбы не проводились, поврежденных от яблонной плодовой жорки плодов в среднем было 4%. Яблони в опытном саду хорошо плодоносили.

В 1980 г. в саду были ловушки ЦНИЛК австралийского типа с препаратами СР-К и СР-2, ловушки ВНИИЕМЗР с препаратами СР-К и кодлемон и америакские ловушки (феротрап) с препаратом кодлемон. Каждый вариант был в пяти повторностях. Результаты опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Эффективность комплектов феромонных ловушек в отношении яблонной плодовой жорки

| Ловушка  | Препарат | Среднее кол-во бабочек на одну ловушку |
|----------|----------|--|
| ЦНИЛК    | СР-К     | 16,8                                   |
|          | СР-2     | 15,0                                   |
| ВНИИЕМЗР | СР-К     | 6,2                                    |
|          | Кодлемон | 35,6                                   |
| Феротрап | Кодлемон | 113,2                                  |

Всего при помощи 25 ловушек были отловлены 922 бабочки яблонной плодовой жорки.

Ловушки ЦНИЛК и ВНИИЕМЗР палатковидной формы, с открытыми концами, отличаются друг от друга только некоторыми конструктивными особенностями. С отечественными препаратами ловушка ЦНИЛК оказалась более эффективной, чем ловушка ВНИИЕМЗР. Препараты СР-2 привлекает бабочек в течение более

длительного времени, чем СР-К.

Опыт с клеями КЗР-I, КЗР-5 и "Пестификс" был проведен также в пяти повторностях. Использовались одинаковые ловушки (пластмассовые кружки фирмы "Флора"), аттрактантом во всех ловушках был препарат СР-К. Банки с клеями КЗР-I и КЗР-5 перед употреблением держали в теплой воде. Ловушки вывешивались 9-го июня. КЗР-5 высыхал в ловушках немного быстрее, чем КЗР-I. За период лета яблонной плодовой моли оба клея были обновлены три раза, "Пестификс" - два раза. Рисунок крыльев бабочек лучше сохраняется в ловушках с клеями КЗР-I и КЗР-5, чем в ловушках с "Пестификсом". Среднее количество самок яблонной плодовой моли на одну ловушку с клеем КЗР-I было 11,0, с клеем КЗР-5 - 9,8 и с "Пестификсом" - 14,4. Всего в опыте с клеями при помощи 15 ловушек отловлено 176 бабочек яблонной плодовой моли.

Яблони в 1980 г. мало плодоносили. Процент поврежденных от яблонной плодовой моли плодов как на участке, где находились ловушки, так и на других участках сада был почти одинаковым, при уборке урожая соответственно 10,0 и 11,6. В некоторых соседних садах, где ловушек не было и химические меры борьбы не проводились, поврежденных яблок при уборке урожая в среднем было 14...17%.

В 1981 г. в саду использовались ловушки "Атракон А", складчатые цилиндры из картона, и квадратные пластмассовые ловушки, у которых отверстие между нижней и верхней частью было узким или широким в зависимости от складывания частей. Среднее количество бабочек на одну ловушку было следующее: "Атракон А" - 33,6, складчатый цилиндр - 14,6, пластмассовый квадратный - 6,2. Самыми удобными для применения оказались ловушки "Атракон А".

Из препаративных форм феромона испытывались кодлемон, венгерский препарат (оба с прошлого года) и препараты ТТУ: СР-2, СР-А и СР-К. Ловушки были одного типа - "Атракон А". Среднее количество бабочек, прилетевших на одну ловушку, было следующее: кодлемон - 60,7, венгерский препарат - 39,3, СР-2 - 22,8, СР-А - 12,3, СР-К - 9,0. Всего при помощи 56 ловушек отловлено 1404 бабочки.

Из клеев в опытах были "Пестификс", клей № 17 и № 18. Ловушки были одного типа – "Атракон А", приманкой служил СР-2. Среднее количество бабочек на одну ловушку с клеем "Пестификс" было 15,5 с клеем № 17 – 9,0 и с клеем № 18 – 14,0. Клеи № 17 и 18 высыхали в течение 10 ... 14 дней, клейкость "Пестификса" была удовлетворительной в течение 8 недель.

Урожай яблок был обильным. Поврежденных от яблонной плодоярки плодов перед уборкой урожая среди падалиц было 23,2%, на яблонях 0,9%.

#### В ы в о д ы

По результатам опытов, проведенных в течение шести лет в опытном саду кафедры садоводства и защиты растений ЭСХА, из различных типов ловушек самыми удобными для применения оказались цилиндрические или палатковидные ловушки с открытыми концами из водоупорного картона. Из отечественных препаратов феромона удовлетворительные результаты давали СР-2, Ф-3 и СР-К. Из клеев длительным действием отличается "Пестификс".

Феромонные ловушки успешно можно использовать для определения динамики лёта яблонной плодоярки. В отдельные годы при помощи феромонных ловушек (от 6 до 15 на га) можно было значительно снизить поврежденность плодов от яблонной плодоярки. Но иногда, несмотря на большое количество отловленных самцов яблонной плодоярки, процент поврежденных плодов недопустимо высок и в таком случае в борьбе с этим вредителем необходимы и другие мероприятия.

#### Л и т е р а т у р а

1. Лейватегия Л.К. – Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1980, вып. 545, с. 60-66.

# RESULTS OF THE USE OF PHEROMONE TRAPS IN THE CONTROL OF THE CODLING MOTH

L. Leivatogija

## S u m m a r y

Experiments with different types of traps, different forms of preparations of the synthetic sex-attractant and different glues in traps were carried out in the orchards of the Estonian Academy of Agriculture during 1976-1981. Waterproof cardboard traps of cylindrical or tent form with open ends proved to be most effective. The preparations of the synthetic sex-attractants CP-2, P-3, CP-K yielded the best results. The glue "Pestifix" proved to be the most reliable one among the glues tested. The use of pheromone traps (6-15 traps per hectare) over a few years reduced the damage caused by the codling moth. However, in some orchards, despite the effectiveness of the traps, the damage was still considerable.

## РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПРЕПАРАТИВНЫХ ФОРМ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА ЯБЛОННОЙ ПЛОДОЖОРКИ, ЛОВУШЕК И КЛЕЕВ ДЛЯ НИХ

М.И. Болдырев, С.Г. Добросердов

Всесоюзный НИИ садоводства им. И.В. Мичурина

Отечественные феромонные материалы - ловушка "Атракон А", препаративная форма CP-K клей "Пестификс" практически не уступают материалам фирмы "Зокон" и могут быть рекомендованы для широкого практического применения в борьбе с яблонной плодовой жоркой.

Перспективность применения клеевых секслоушек для надзора за популяцией яблонной плодовой жорки в целях оптимизации химической борьбы с ней в настоящее время не вызывает сомнения. Среди различных конструкций секслоушек для яблонной

плодожорки, применяемых во многих странах мира, наибольшей популярностью пользуются ловушки фирмы "Зозкон" (США). Отсутствие разработанных отечественных типов ловушек и препаративных форм феромона яблонной плодожорки до недавнего времени сдерживало возможность массового производства их и широкого применения в практике защиты садов от этого опасного вредителя.

В течение 1976–1981 гг. во Всесоюзном НИИ садоводства имени И.В.Мичурина проводились испытания различных препаративных форм феромонов яблонной плодожорки, конструкций ловушек и клеевых составов, разработанных во ВНИИ биологических методов защиты растений, Тартуском государственном университете, Всероссийским НИИ защиты растений, Щелковском филиале ВНИИХСЗР и других учреждениях страны.

В качестве эталонов сравнения нами использовались секс-ловушки фирмы "Зозкон" с аттрактантом "Кодлемом" (США), а также девственным самками плодожорки в маточных клеточках А.Е.Титова.

В ходе испытаний препаративных форм феромона яблонной плодожорки определялись:

- а) уровень специфичности их для яблонной плодожорки;
- б) сила привлекающего эффекта отечественных (ВНИИБМЗР и ТГУ) препаративных форм яблонной плодожорки;
- в) продолжительность действия препаративных форм;
- г) стойкость материалов ловушек к деформациям в процессе эксплуатации;
- д) их уловистость и удобство обслуживания;
- е) качество клеев (Пестификс, КЗР, КЗР-5, КЗР-Ц), применяемых в секс-ловушках.

Испытания проводились в саду посадки 1932–1962 гг. в отделении № I ОПХ ВНИИС им. И.В.Мичурина, сорта яблони Коричное полосатое, Антоновка обыкновенная, Папировка. Почва в междурядьях содержалась под черным паром. Ловушки были расположены на расстоянии примерно 30 м одна от другой и не ближе 25 м от краев сада на высоте 2 м от поверхности почвы в кронах деревьев с юго-западной стороны по одной на дерево. Каждое из сочетаний ловушка – препаративная форма – клей ис-



пытались в 7 повторностях.

Уровень специфичности аттрактантов оценивали путем определения видовой принадлежности выловленных особей (табл. I). Уровень специфичности отечественных препаративных форм оказался близким к показателю эталона.

При оценке привлекательности различных препаративных форм феромона сравнивали количество отлавливаемых самцов за сезон в одинаковых ловушках с клеем "Пестификс" (табл. 2).

Результаты испытаний показали, что из отечественных препаративных форм полового феромона яблонной плодовой наиболее эффективными являются СР-К и форма, изготовления во ВНИИБМЗР.

В ловушки с препаративной формой СР-К отловлено самцов практически столько же, как и в случае использования в качестве сексприманки девственных самок плодовой в клетках А.Е.Титова. Взятый за эталон кодлемон привлекал самцов сильнее, чем СР-К и девственные самки.

Количество отловленных самцов при использовании в качестве сексприманки препаративной формы СР-2 составляло в различных типах ловушек 59-85% от улова на приманку СР-К.

Было испытано несколько типов отечественных ловушек: а) пластмассовая кружка "Моним-С", б) "Атракон А" - треугольный тоннель из водостойкой бумаги для молочных пакетов, а также две других аналогичных по конструкции и материалу для их изготовления ВНИИБМЗР-2 и ЦНИЛК (отличаются они лишь по размерам отверстий на концах тоннеля, регулируемых шириной загиба края каждой из трех сторон тоннеля внутрь); в) ВНИИБМЗР-I - две картонные полусферы, закрепленные с помощью проволоочной петли одна над другой; г) "Атракон-М" - картонный поддон с вертикальными бортами высотой 70 мм с двумя "окнами" по каждой из длинных сторон и 2-скатной крышей из картона; д) "Атракон-Т", состоящая из двух слегка вогнутых прямоугольных частей, укрепленных одна над другой; е) феростак-40 и феростак-25, представляющие собой бумажные стаканы для расфасовки сыра с отверстиями диаметром 40 и 25 мм в дне и крыше.

Таблица I

Уровень специфичности аттрактантов яблонной плодовой  
(ОПХ ВНИИС им. И.В.Мичурина, 1978-1981 гг.)

| Вид<br>аттрак-<br>танта | Об-<br>нару-<br>жено<br>осо-<br>бей | В том числе в % к общему количеству |                                   |           |                     |                                       |                        |                                   |                                     |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------|---------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
|                         |                                     | фитофаги                            |                                   |           |                     | полезные энтомофаги                   |                        |                                   |                                     |
|                         |                                     | яблон-<br>ная<br>плодо-<br>жорка    | дру-<br>гие<br>че-<br>шуй-<br>ные | жу-<br>ки | дву-<br>кры-<br>лые | пере-<br>пон-<br>чато-<br>кры-<br>лые | кокци-<br>нел-<br>лиды | сет-<br>ча-<br>то-<br>кры-<br>лые | вред-<br>ные<br>дву-<br>кры-<br>лые |
| <u>1978 год</u>         |                                     |                                     |                                   |           |                     |                                       |                        |                                   |                                     |
| ВНИИВМЗР                | 269                                 | 82,8                                | 16,8                              | 0,0       | 0,4                 | 0,0                                   | 0,0                    | 0,0                               | 0,4                                 |
| Кодлемон                | 544                                 | 47,6                                | 52,0                              | 0,0       | 0,4                 | 0,0                                   | 0,0                    | 0,0                               | 0,4                                 |
| <u>1979 год</u>         |                                     |                                     |                                   |           |                     |                                       |                        |                                   |                                     |
| CP - 2                  | 1780                                | 66,4                                | 4,8                               | 0,2       | 0,1                 | 0,1                                   | 1,8                    | 0,4                               | 21,3                                |
| ВНИИВМЗР                | 731                                 | 59,6                                | 5,5                               | 0,2       | 0,1                 | 0,1                                   | 1,8                    | 0,6                               | 26,7                                |
| Кодлемон                | 1677                                | 59,0                                | 6,0                               | 0,2       | 0,1                 | 0,1                                   | 2,0                    | 0,5                               | 27,1                                |
| <u>1980 год</u>         |                                     |                                     |                                   |           |                     |                                       |                        |                                   |                                     |
| CP - К                  | 2024                                | 67,5                                | 4,1                               | 0,1       | 0,5                 | 0,4                                   | 0,4                    | 0,7                               | 26,9                                |
| Кодлемон                | 2290                                | 63,9                                | 3,8                               | 0,1       | 0,4                 | 0,5                                   | 0,2                    | 0,5                               | 27,1                                |
| <u>1981 год</u>         |                                     |                                     |                                   |           |                     |                                       |                        |                                   |                                     |
| CP - 2                  | 701                                 | 81,3                                | 1,4                               | 0,0       | 0,7                 | 0,0                                   | 1,6                    | 0,7                               | 13,0                                |
| CP - К                  | 859                                 | 77,2                                | 2,6                               | 0,0       | 1,2                 | 0,8                                   | 0,6                    | 0,6                               | 14,7                                |
| CP - А                  | 791                                 | 79,7                                | 2,4                               | 0,0       | 0,6                 | 0,1                                   | 0,9                    | 0,3                               | 15,6                                |
| Кодлемон                | 1045                                | 87,4                                | 1,1                               | 0,0       | 0,5                 | 0,0                                   | 0,5                    | 0,1                               | 9,7                                 |

Испытана также австрийская ловушка, аналогичная по конструкции ловушкам ЦНИЛК и ВНИИВМЗР-2.

В качестве эталона использовалась ловушка "Зозкон". Ловушки оценивались по количеству отловленных самцов при использовании одинаковых сексприманок и клея (табл. 3).

Из испытанных типов отечественных ловушек близкими к эталону "Зозкон" по уловистости были "Атракон А", ЦНИЛК,

Таблица 2

Привлекательность различных препаративных форм синтетического полового феромона для самцов яблонной плодовой

| Тип ловушки                      | Год испытаний | Отловлено самцов при использовании в качестве сексприманки |      |      |          |            |                  |
|----------------------------------|---------------|--|------|------|----------|------------|------------------|
|                                  |               | CP-2   | CP-K | CP-A | ВНИИБМЗР | код-демона | девушечных самок |
| ВНИИБМЗР-I                       | 1979          | 120  | -    | -    | 383      | 447        | 276              |
| (две полу-сферы)                 | 1980          | 102  | 173  | -    | -        | 323        | 151              |
| ВНИИБМЗР-2 (треугольный тоннель) | 1980          | 63   | 71   | -    | -        | 322        | 118              |
| "Атракон А"                      | 1980          | 86   | 122  | -    | -        | 453        | 139              |
| "-"                              | 1981          | 758  | 892  | 574  | -        | 1118       | 904              |

Таблица 3

| Тип ловушки   | Отловлено самцов по годам испытаний |         |         |
|---------------|-------------------------------------|---------|---------|
|               | 1979 г.                             | 1980 г. | 1981 г. |
| Моним-С       | 89                                  | 81      | -       |
| ВНИИБМЗР-I    | 120                                 | 173     | 739     |
| ВНИИБМЗР-2    | -                                   | 71      | -       |
| ЦНИЛК         | 184                                 | -       | -       |
| "Атракон А"   | -                                   | 168     | 758     |
| "Атракон-Т"   | 46                                  | -       | -       |
| Атракон-М     | 43                                  | -       | -       |
| Феростак-40   | -                                   | 129     | -       |
| Феростак-25   | -                                   | 135     | -       |
| Австралийская | -                                   | 85      | -       |
| Зозкон        | 187                                 | 167     | 764     |

"ВНИИБМЗР-I" и "Феростак".

Из них наиболее удобной для использования является ловушка "Атракон А". Ловушки Феростак-40 и Феростак-25 по уловистости оказались примерно одинаковыми между собой и немного уступали ловушке "Атракон А", а также близкой к ней

по конструкции ловушке ЦНИЛК. Ловушки Атракон-М и Атракон-Т оказались сложными по конструкции, неудобными и ненадежными в эксплуатации. Намокнув при первом дожде, они сильно деформировались и оказались непригодными для использования. Наименее уловистыми оказались ловушки Моним-С. Положение этой ловушки в кроне зависит от наклона ветви, на которую ее надевают. Вкладыш с клеем необходимо фиксировать, в противном случае он выпадает или свертывается и склеивается. Это создает неудобство в работе.

При испытании различных клеев ими оснащались одинаковые ловушки ЦНИЛК и ВНИИЕМЗР с одинаковой сексприманкой (СР-2).

По изменению количества отлавливаемых самцов оценивали эффективность клеев и длительность сохранения достаточной клейкости (табл. 4).

Таблица 4

Результаты испытания различных клеев для сексловух  
1979 г., ВНИИС им. И.В.Мичурина

| Наименование клеев | Отлов самцов плодовой (количество, % к эталону) через |          |          |          |                   |
|--------------------|---|----------|----------|----------|-------------------|
|                    | 1 неделю  | 2 недели | 3 недели | 4 недели | период наблюдения |
| Пестификс          | 35(92,1)  | 27(90,0) | 15(88,2) | 8(88,8)  | 85(90,4)          |
| КЗР                | 31(81,5)  | 19(63,3) | 16(94,1) | 4(66,6)  | 70(74,4)          |
| КЗР-Ц              | 0   | 0        | 0        | 0        | 0                 |
| КЗР-Б              | 26(68,4)  | 5(16,6)  | 6(35,3)  | 3(33,3)  | 40(42,6)          |
| Зозкон             | 38(100)   | 30(100)  | 17(100)  | 9(100)   | 94(100)           |

Из четырех видов испытанных клеев лучшим был клей "Пестификс" ("Флора"); в ловушки, обработанные этим клеем, было выловлено наибольшее количество самцов плодовой. Клей КЗР немного уступал по уловистости клею "Пестификс". Клей КЗР-Ц, по-видимому, отпугивал самцов плодовой: за весь период наблюдений (летнее поколение) в ловушки с клеем КЗР-Ц не по-

попалось ни одной бабочки плодовой. Клей КЗР-5 был лучше КЗР-Ц, но уступал клеям "Пестификс" и КЗР. Все виды испытанных клеев при повышении температуры под действием прямых солнечных лучей становятся текучими. Это следует учитывать при размещении ловушек в кронах деревьев.

Таким образом, результаты проведенных испытаний показывают, что некоторые из отечественных ловушек, например, "Атракон А", ВНИИБМЗР по уловистости почти не уступали принятой за эталон ловушке фирмы "Зоекон". Из них ловушка "Атракон А" как наиболее простая по конструкции, технологичная в изготовлении и удобная в эксплуатации, может быть рекомендована для опытно-промышленного изготовления. Из испытанных препаративных форм полового феромона яблонной плодовой наиболее эффективными для целей наблюдения за популяцией этого вредителя являются - форма СР-К, изготовленная в Тартуском государственном университете, и препаративная форма, изготовленная во ВНИИБМЗР. Обе эти формы по привлекательности для самцов не уступают помещенным в клеточки девственным самкам плодовой и могут быть рекомендованы для широкого практического применения.

Из испытанных отечественных клеев для сексоловух лучше всего отвечает предъявляемым к ним требованиям - клей "Пестификс", выпускаемый производственным объединением "Флора".

THE RESULTS OF TRIALS OF TRAPS, GLUES AND VARIOUS  
PREPARATION FORMS OF SEX-ATTRACTANTS FOR THE CODLING  
MOTH

M.I. Boldyrev, S.G. Dobroserdov

S u m m a r y

The field trials proved that home-produced pheromone preparations and devices, such as the trap "Attracon A", the preparation form CP-K and the glue "Pestifix" are practically no inferior to the production of the foreign firm "Zoecon". They may be recommended for successfully combating the codling moth in orchards.

УДК 632.936 + 632.935.

## ПРИВЛЕКАЕМОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ЧЕШУЕКРЫЛЫХ НА ЮГО-ВОСТОКЕ КАЗАХСТАНА

В.В. Мазина

Казахский научно-исследовательский институт  
защиты растений

Изложены результаты испытания некоторых экспериментальных препаративных форм с половым аттрактантом насекомых, изготовленных в Тартуском госуниверситете. Ловушки развешивались в яблоневых садах Казахстана. Найдены составы для привлечения розанной листовертки, черноплечей совки и бабочки *Ethmia bipunctella* F. Смесь Е-9-тетрадеценола с его ацетатом перспективна для привлечения плодовой чехликовой моли.

Одним из факторов видоспецифичности синтетических химических соединений и их смесей, идентифицированных как феромоны, очевидно является состав насекомых, обитающих в биотопе. Хорошей иллюстрацией этого, например, являются испытания американских феромонов в Чехословакии.

Ниже приводятся данные об испытании некоторых препаративных форм (ПФ) феромонов, изготовленных в Тартуском государственном университете, на привлекательность их для вредителей плодовых садов на юго-востоке Казахстана. Испытания проводили в 1980-1981 годах в экспериментальном саду КазИЗР (Наскеленского района, Алма-Атинской области) и промышленных садах совхоза "Иссык" (Энбекши-Казахского района). Оба участка расположены в нижнегорной плодовой зоне (900-1000 м над уровнем моря), наиболее благоприятной для возделывания плодовых культур. В отличие от садов европейской части Союза, где правилами агротехники предусмотрен черный пар в

междурядьях, в наших условиях почва в садах содержится под естественным задержанием, что способствует значительному увеличению видового состава энтомофауны.

Испытывали II соединений из серий препаративных форм РН, АО, АР, АХ, ВС, УМ, ЕА. Из них определенно аттрактивными оказались пять: АР-16, АО-42, АО-62, АО-72, ВС-52. Составы их приведены в таблице 1, а результаты опытов — в таблице 2.

Состав ПФ АР-16 соответствует составу, описанному в литературе для феромона самок розанной листовертки (2), а форма АО-42 отличается от АР-16 меньшей дозой и добавкой дополнительного количества транс-изомера.

Таблица 1

Составы испытанных ПФ в мг

| Соединение | ПФ    |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|            | АР-16 | АО-42 | АО-62 | АО-72 | ВС-52 |
| I4 Z II Ac | 5,4   | 1,8   | -     | 1,5   | -     |
| I4 Z II OH | 0,6   | 0,2   | -     | -     | -     |
| I4 E II Ac | 0,03  | 0,07  | 2,0   | -     | -     |
| I4 E 9 OH  | -     | -     | -     | -     | 1,0   |
| I4 E 9 Ac  | -     | -     | -     | -     | 1,0   |

Обозначения: I4 Z II OH — цис-II-тертадеценол; I4 Z II Ac — его ацетат; I4 E II Ac — транс-II-тетрадеценил-ацетат; I4 E 9 OH и I4 E 9 Ac — соответственно транс-9-тетрадеценол и его ацетат.

Испытывались препаративные формы в ловушках "Атракон А" с клеем "Пестификс" производства ПО "Флора". Развешивали ловушки с западной стороны периферийной части кроны яблони на высоте 2 м и на расстоянии одна от другой 30 м, через 6 недель препаративные формы в ловушках заменялись на свежие.

Как видно из таблицы 2, форма АР-16 в условиях алмаатинской плодовой зоны обладает значительной аттрактивностью по отношению к розанной листовертке (*Cossocia rosana* L., Tortricidae) — широко распространенному и вредоносному

Таблица 2

## Результаты испытаний препаративных форм в плодовых садах

| № пп | ПФ    | Период<br>испытаний<br>день,<br>месяц | Место<br>испытаний | Отловлено<br>насекомых |                                     | Вид насекомого                             |
|------|-------|---------------------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------------------|--|
|      |       |                                       |                    | все-<br>го,<br>экз.    | в<br>сред-<br>нем<br>в ло-<br>вушку |  |
| 1.   | AP-16 | 25.06-II.08                           | с-з<br>"Иссык"     | 427                    | 142                                 | <i>Cacoecia rosana</i> L.                  |
|      |       | 20.07-28.08                           | КазИЗР             | 15                     | 5                                   | <i>Plusia chrysitis</i> L.                 |
| 2.   | A0-72 | 25.06-II.08                           | с-з<br>"Иссык"     | 331                    | 110                                 | <i>Cacoecia rosana</i> L.                  |
|      |       | 18.08-31.08                           | КазИЗР             | 17                     | 6                                   | <i>Plusia chrysitis</i> L.                 |
|      |       | 25.06-II.08                           | с-з<br>"Иссык"     | 9                      | 3                                   | <i>Ochropleura flam-<br/>matra</i> Schiff  |
| 3.   | A0-42 | 25.06-II.08                           | с-з<br>"Иссык"     | 6                      | 2                                   | <i>Ochropleura flam-<br/>matra</i> Sciff   |
| 4.   | A0-62 | 25.06-II.08                           | с-з<br>"Иссык"     | 138                    | 49                                  | <i>Ethmia bipunctella</i><br>F.            |
|      |       | 16.07-28.08                           | КазИЗР             | 292                    | 97                                  | - " -                                      |
| 5.   | BC-52 | 25.06 II.08                           | с-з<br>"Иссык"     | 9                      | 3                                   | <i>Coleophora hamero-<br/>biella</i> Scop. |
|      |       | 16.07-28.08                           | КазИЗР             | 46                     | 15                                  | <i>Coleophora hamero-<br/>biella</i> Scop. |

виду (4). A0-72 для розанной листовертки имела меньшую селективность и аттрактивность, что согласуется с литературными данными по этому виду в другом регионе (3).

Препаративная форма A0-42 была не эффективна по отношению к розанной листовертке. Следовательно, привлекательность этой смеси для отмеченного вредителя подавляется добавлением транс-изомера. Однако на эту форму ловились отдельные экземпляры черноплечей совки (*Ochropleura flammata* Sciff., Noctuidae). Она в незначительной мере привлекалась также чистым цис-II-тетрадеценилацетатом.

Черноплечая совка в Казахстане имеет хозяйственное значение. Перезимовавшие гусеницы младших возрастов с ран-



ней весны наносят вред пастбищным растениям, многолетним травам, пшенице, сахарной свекле и др. культурам. Бабочки летают в мае-июне, повторно - в сентябре. Не случайно, что небольшой вылов совки связан с тем, что эксперименты проводились в период окончания лёта бабочек; к тому же численность этого вида в поясе садов намного ниже, чем в степной и полупустынной зонах (5).

AP-16 и AO-72 привлекали совку металловидку золотую (*Plusia chrysitis* L., Noctuidae). Бабочки совки летают с весны до осени, численность ее невысокая, хозяйственного значения не имеет (6).

На приманку AO-62, содержащую 2,0 мг транс-II-тетрадеценилацетата, можно было ожидать прилета целого ряда бабочек (7), однако нами был отмечен лишь прилет самцов бабочки *Ethmia bipunctella* F. (Ethmiidae), аттрактант которой ранее не был описан. Гусеницы этого вида живут на распространенном в Азии растении синяке (*Echium*).

Препаративная форма BC-52 была изготовлена для испытания влияния компонентов аттрактанта на уловистость виноградной листовертки. Однако, в наших условиях этот состав привлекал плодовую чехликковую моль (*Coleophora heimerbiella*, Coleophoridae), имеющую хозяйственное значение в садах юго-востока Казахстана (4,8).

Анализ полученных материалов позволяет сделать следующие выводы.

1. Для привлечения розанной листовертки в условиях алма-атинской плодовой зоны можно применять препаративную форму AP-16 в ловушках "Атракон А".

2. AO-42 и AO-72 обладают аттрактивностью для черно-плечей совки-вредителя пастбищных и сельскохозяйственных культур.

3. Форма AO-62 в местах испытаний была не эффективной для бабочек вредителей, но с высокой видоспецифичностью привлекала бабочек *Ethmia bipunctella* Hb.

4. Установлена перспективность применения смеси транс-9-тетрадеценила с его ацетатом для привлечения плодовой чехликковой моли.

## Л и т е р а т у р а

1. Hrdy J., Marek J., Krampe F., Acta entomol. Bohemosl., 1979, 76, 65.
2. Roelofs W.C., Environ. Entomology, 1976 5(2), 362.
3. Descoin C., Frerot B., in "Chemical Ecology: Odor communication in Animals". Ed. F.J. Ritter Elsevier, 1979, p.181.
4. Матесова Г.Я., Митяев И.Д., Охневич Л.А. Насекомые и клещи - вредители плодово-ягодных культур Казахстана, Алма-Ата, 1962.
5. Мазина В.В. , Подгрызающие совки Алма-Атинской области. Материалы научной конференции молодых биологов Алма-Аты, 1979.
6. Шек Г.Х. , Совки - вредители полей, Алма-Ата, 1975.
7. Мыттус Э.Р., Сийтан В.Р., Мязорг С.А. , -Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 545, 91, 1980.
8. Петрова В.К. -В сб.: Защита плодовых культур от вредителей, 1978, 70.

### THE ATTRACTIVITY OF SOME SYNTHETIC SEX-ATTRACTANTS FOR CERTAIN SPECIES OF LEPIDOPTEROUS MEASURED IN SOUTH-EAST OF KAZAKHSTAN

V.V. Mazina

#### S u m m a r y

The study presents the results of the field trials of some preparation forms of sex-attractants produced by Tartu State University. Traps baited with the preparation were hung on apple-trees in the orchards of Kazakhstan. Attractant forms were developed to combat the Cacocesia rosana L., Ochropleura flammatrix Schiff and the moth Ethmia bipunctella Hb. The preparation form of E-9-tetradecenol with its acetate seems to be most effective in attracting the Coleophora hemerobiella Scop.

## ИСПЫТАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛОВЫХ АТТРАКТАНТОВ ЛИСТОВЕРТОК

Д.А. Колесова Т.А. Рябчинская

Всероссийский научно-исследовательский институт защиты  
растений (Рамонь Воронежской области)

Было испытано 49 препаративных форм, изготовленных в Тартуском госуниверситете и представляющих из себя от двух до четырехкомпонентных смесей алкенолов и их ацетатов. Выделены наиболее перспективные образцы для основных видов садовых листоверток. Показана возможность их применения для определения видового состава вредителей в садах. Обнаружено, что в садах, не обрабатываемых пестицидами, фауна листоверток значительно богаче. В систематически обрабатываемых садах по численности преобладают два-три вида.

В последние годы в садовых насаждениях нашей страны почти повсеместно отмечается нарастание численности листоверток (8, 10, 11). Значение экономически важных вредителей приобрели они также и в зарубежных странах (1, 2, 5, 7, 12, 13, 14, 15).

В промышленных садах центрального черноземного района (ЦЧР), интенсивно обрабатываемых пестицидами, садовые листовертки в 1980-1981 гг. часто были основными вредителями. Такой редкий ранее вид, как ивовая кривоусая листовертка (*Pandemis herpiana* Denn. et Schiff) в отдельных яблоневых садах размножилась до уровня, значительно превышающего экономический. В весенний период (в фазу обособления и порозовения бутонов яблони) перезимовавшие гусеницы заселяли в 70-80% цветочных розеток, цветки которых полностью погибали и не завязывали плодов. В летне-осенний период, особенно в период созревания урожая, гусеницы, уходящие в зимовку, повреждали до 15-20% плодов.

Из других видов листоверток в заметном количестве, близком к экономическому уровню, в садах ЦЧР встречались листо-

вертки рода *Archips*: всеядная (*A. podana* Sc.), пестрозолотистая (*A. xylosteana* L.), розанная (*A. rosana* L.), боярышниковая (*A. crataegana* Hbn.). Нарастает численность также смородинной кривоусой листовертки (*Pandemis cerasana* Hbn.), плодовой (*Hedya nubiferana* Hw.), свинцовополосной (*Ptycholoma leaheana* L.), рябиновой (*Archips sorbiana* Hbn.), листовертки *Choristoneura diversana* Hbn. и белопятнистой плоской (*Groesia holmiana* L.).

В последнее время для надзора за популяциями садовых листоверток используются феромонные клеевые ловушки. Для нескольких видов листовертки феромоны идентифицированы и синтезированы (3, 4, 6, 9).

С целью создания отечественных ловушек в 1980 и 1981 годах мы провели полевой скрининг препаративных форм феромонов листоверток, изготовленных в Тартуском государственном университете (Эстонская ССР). Всего за 2 года было испытано 49 препаративных форм, представляющих из себя двух- или четырех компонентные смеси алкенолов или их ацетатов.

#### Методика исследований

Скрининг образцов препаративных форм (ПФ) синтетических феромонов листоверток осуществляли как в промышленных, интенсивно обрабатываемых пестицидами более 10 лет (плодосовхозы "Крыловский" и "Аннинский" Воронежской области и плодосовхоз "Усманский" Липецкой области), так в небольших и индивидуальных садах без химических обработок (окрестности п.Рамонь Воронежской области). Сады резко отличались по видовому и количественному составу листоверток.

Испытание ПФ проводили в ловушках Феростак-4 с клеем "Пестификс". Вкладыши из армированной пленки с клеевой поверхностью заменяли по мере их загрязнения одновременно во всех вариантах (примерно, через 15-20 дней). Испытания проводили в течение летнего периода: с I декады июня по I декаду сентября. В 1980 году об аттрактивности ПФ судили по общему количеству отловленных бабочек определенного вида в одном саду (окрестности Рамони). В 1981 году подсчитывали количество самцов, отловленных в среднем на I ловушку в

различных садах. Принимали также во внимание и максимальное количество самцов, отловленных в среднем одной ловушкой в садах с наибольшей численностью изучаемого вида листовертки. При этом в каждом саду все испытываемые ПФ оценивали в трех-пяти рендомизированных повторностях. Ловушки располагали друг от друга на расстоянии 25-30 м в средней перефирийной части кроны деревьев.

Определение листоверток проводили по гениталиям самцов\*.

### Результаты и их обсуждение

При первичной оценке синтетических аттрактантов в 1980 году на все образцы группы PP летела всякая листовертка, причем наиболее активно на образец PP-22 (табл. I). Из этой группы образец PP-4I показал высокую активность также в отношении плодовой листовертки. В единичном количестве отловлены на эту группу веществ розанная (PP-22 и PP-32), смородинная (PP-32) и зеленая дубовая (PP-3I и PP-32) листовертки.

Из образцов группы AP примерно одинаковую аттрактивность для розанной и зеленой дубовой листоверток показал AP-II. Образец AP-I4 почти в 2 раза активнее, чем AP-I2, привлекал розанную листовертку и в незначительном количестве смородинную.

AP-II, I4, I2 и I6 имели одинаковый состав. Однако доза и смеси в ПФ были разные, I, 4, 2 и 6 мг соответственно. Таким образом, наши данные показывают предпочтительность больших доз состава для привлечения розанной листовертки.

Высокую специфичность для рябиновой листовертки показал образец СУ-42, однако в 1981 году ПФ PP-82, имеющий аналогичный состав, ловила этот вид менее избирательно.

---

\* Авторы выражают благодарность сотруднику зоологического института АН СССР доктору биологических наук В.И. Кузнецову за консультации и помощь в определении листоверток.

Таблица I

Результаты скрининга в 1980 г. (необрабатываемый яблоневый сад  
в окрестностях п. Рамонь Воронежской области)

| Образцы<br>аттрактантов<br>(в скобках обозна-<br>чения 1981 года) | Общее количество отловленных листоверток |                                 |                                     |                                   |                                    |                                   |
|---|--|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
|   | <i>Archips<br/>podana</i><br>Sc.         | <i>Archips<br/>rosana</i><br>L. | <i>Archips<br/>sorbiana</i><br>Hbn. | <i>Aethes<br/>rubidana</i><br>Tr. | <i>Hedya<br/>nubiferana</i><br>Hw. | <i>Tortrix<br/>viridana</i><br>L. |
| PP-- I2   | 36                                       | 0                               | 0                                   | 0                                 | 0                                  | 0                                 |
| PP - 22 (AC-82)   | 115                                      | 4                               | 0                                   | 0                                 | 0                                  | 0                                 |
| PP - 3I   | 64                                       | 0                               | 0                                   | 0                                 | 0                                  | I                                 |
| PP - 32   | 48                                       | 2                               | 0                                   | I                                 | 0                                  | 4                                 |
| PP - 4I   | II                                       | 0                               | 0                                   | 0                                 | 35                                 | 0                                 |
| PP - 52   | I9                                       | 0                               | 0                                   | 0                                 | 0                                  | 0                                 |
| AP - II   | 0  | 30                              | 0                                   | 0                                 | 0                                  | 32                                |
| AP - I4   | I  | 53                              | 0                                   | 5                                 | 0                                  | 0                                 |
| CU - 42 (PP-82)   | I  | 0                               | 25                                  | 0                                 | 0                                  | 0                                 |

Таблица 2

Степень аттрактивности ПФ для листоверток  
(скрининг 1981 г.)

| Виды листоверток                     | Образцы феромонов и степень аттрак -<br>тивности |              |
|--------------------------------------|--|--------------|
|                                      | Высокая  | Средняя      |
| I                                    | 2  | 3            |
| <i>Archips cratae-<br/>gana</i> Hbn. | PH-32 (11,5)                                     | AO-92 (4,0)  |
|                                      | PH-22 (13,0)                                     |              |
|                                      | PH-11 (12,0)                                     |              |
| <i>Archips podana</i> Sc.            | AC-82 (34,2)                                     | PH-42 (14,0) |
|                                      | AO-82 (35,5)                                     | PP-42 (15,0) |
|                                      |  | AP-31 (19,5) |
|                                      |  | AO-72 (12,5) |
|                                      |  | PH-22 (9,0)  |
|                                      |  | PP-52 (6,8)  |
| <i>Archips rosana</i> L.             | AP-16 (32,5)                                     | AP-12 (11,0) |
|                                      | AC-52 (27,0)                                     | AC-61 (7,5)  |
|                                      |  | AO-92 (9,0)  |
|                                      |  | AO-72 (5,0)  |
| <i>Archips sorbi-<br/>ana</i> Hbn.   | PP-82 (16,0)                                     |              |
|                                      | PP-92 (14,0)                                     |              |
| <i>Archips xyloste-<br/>ana</i> L.   | AX-31 (19,0)                                     | AO-42 (4,2)  |
|                                      | AX-22 (15,0)                                     | AX-42 (8,0)  |
|                                      |  | AX-14 (5,5)  |
|                                      |  | AX-11 (4,0)  |
| <i>Aleimma loeflin-<br/>giana</i> L. | AP-41 (17,0)                                     | PP-52 (7,0)  |
|                                      |  | PP-42 (4,0)  |
|                                      |  | AC-72 (8,0)  |
|                                      |  | AO-62 (10,0) |

## (Продолжение таблицы 2)

| I  | 2           | 3           |
|--|-------------|-------------|
| Hedya nubi -<br>ferana Hw.                 |             | AX-22(24,3) |
|  |             | PH-32(13,0) |
|  |             | A0-7A(15,3) |
|  |             | A0-II(12,0) |
|  |             | A0-I4(10,0) |
|  |             | A0-32(12,5) |
| Ptycholoma<br>lecheana L.                  | PP-92(46,0) | AC-6I(25,5) |
|  | AX-42(45,0) | PH-32(14,0) |
|  |             | PH-42(12,0) |
|  |             | PH-22 (7,5) |
|  |             | PH-II (9,0) |
|  |             | PP-82(13,5) |
| Pandemis hepa-<br>rana Denn. et<br>Schiff. |             | PH-22(14,3) |
|  |             | PH-II(12,5) |
|  |             | AB-32 (6,5) |
|  |             | A0-4A (5,5) |
| Tortrix viri-<br>dana L.                   |             | AP-I2(34,0) |
|  |             | A0-7B(29,0) |
|  |             | A0-72(22,3) |
|  |             | AP-I6(20,3) |
|  |             | PH-22(20,0) |
|  |             | A0-52(20,5) |
| Choristoneura<br>diversana Hbn.            |             | A0-7B (4,0) |
|  |             | A0-92 (4,0) |
|  |             | A0-32 (4,0) |
|  |             | A0-52 (4,3) |
| Aethes rubi -<br>dana Tr.                  | A0-42(15,0) | AX-3I (5,0) |



(Продолжение таблицы 2)

| I                               | 2                            | 3                          |
|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| <i>Pandemis cerasana</i> Hbn.   |                              | PP-42 (7,2)<br>AC-72 (7,4) |
| <i>Groesia holmiana</i> L.      | AO-62(109,0)<br>PP-92-(45,5) |                            |
| <i>Histerosia inopinana</i> Hw. |                              | AO-62 (5,0)                |

В скобках указано среднее количество бабочек на I л-вушку в саду с высокой численностью данного вида.

Более широкий скрининг в 1981 году позволил выявить аттрактивные образцы для 14 видов листоверток (л.) (табл.2), из которых II видов являются вредителями садовых культур, два вида ( л. зеленая дубовая, *Tortrix viridana* L. и листовертка Лёфлинга, *Aleimma loefligiana* L.) ) связаны с дубами и два вида (*Aethes rubidana* Tr. и *Histerosia inopinana* Hw.) - с сорной растительностью. Степень активности образцов для различных видов показана в таблице 3.

Полную видоспецифичную аттрактивность не показала ни одна из испытанных ПФ. Каждая из них в той или иной степени отлавливала от 2- до II видов листоверток. Однако I5 образцов показали высокую степень привлекательности только для одного определенного вида: PH-32 (л. боярышниковая), AC-82 и AO-82 (л. всеядная), AC-52 (л.розанная), PP-82 (л.рябиновая), AP-4I (листовертка Лёфлинга), AX-22 (л.плодовая), AX-42 (л. свинцовополосная), AP-I2, AO-72, AO-7A (л. зеленая дубовая), AO-92, AO-32 (*Ch. diversana*), AO 42 (*A. rubidana*), AO 62 (л. белопятнистая плоская). 4 образца показали одинаково высокую аттрактивность для двух видов: PH-II (л. боярышниковая и ивовая кривоусая), AP-I6 (л.розанная и зеленая дубовая), AO-7B и AO-52 (л.зеленая дубовая и *Ch. diversana*), два образца - для трех видов: PH-22 (л.боярышниковая, ивовая кривоусая и зеленая дубовая) и PP-92 (л.рябиновая, свинцовополосная и белопятнистая плоская). При отборе образ-

ца аттрактанта для определенного вида следует отдать предпочтение более специфичному. Так, хотя боярышниковая листовертка одинаково привлекалась на РН-32, РН-22 и РН-II, но первый из них был высокоактивным только для этого вида.

Приведенные в таблице 2 данные показывают, что в большинстве случаев в наших условиях наиболее активными оказались ПФ, имеющие состав, аналогичный опубликованному в литературе. Сопоставление некоторых сведений приведены в таблице 3.

В случае розанной листовертки высокую активность и селективность имела ПФ АС-52, где соотношение компонентов не 9 : I, а I : I (доза сравнимая с АР-I2, т.е. 2 мг на ПФ).

Состав А0-62 (транс-II-тетрадеценилацетат, 2 мг на ПФ), а также высота ловушки для *Histerosia inopinana* Hw. очевидно не оптимальны, однако дальнейший поиск с целью увеличения сборов представляется нецелесообразным. Для л.плодовой идентифицировано два компонента из многокомпонентной смеси феромона (I6), см. таблицу 3. Испытанные ПФ этих компонентов не содержали. Однако она привлекалась на многие ПФ. Из них самой привлекающей оказалась АХ-22, содержащая I4EIIAc, I4ZIIAc и II-тетрадеценилацетата является неожиданным.

Из двух образцов (РР-82 и РР-92), активно привлекающих рябиновую листовертку, РР-82 оказалась более видоспецифичной.

Наиболее узкую избирательность к испытываемым образцам проявила рябиновая листовертка, которая привлекалась только на 3 образца (РР-82, РР-92 и А0-72). Остальные виды в той или иной степени привлекались на очень многие образцы.

Не совсем ясен массовый отлов зеленой дубовой и листовертки Лефлинга в садах, удаленных не менее чем на 2 км от посадок дуба, являющегося их основным кормовым растением. При этом зеленая дубовая листовертка привлекалась большим набором образцов аттрактантов; отличающихся значительным содержанием транс-II-тетрадеценилацетата и др. компонентов. Главным составным их являлся цис-II-тетрадеценилацетат.

Таблица 3

Литературные данные о составе половых  
аттрактантов листоверток, включенных в таблицу 2

| Вид<br>листовертки                                       | Состав аттрак-<br>танта с веще-<br>ством (%)                    | Лит.        | Испытываемые<br>ПФ<br>со склеива-<br>ющим составом |
|--|---|-------------|--|
| <i>Archips podana</i> Sc                                 | 40% 14 Z11 Ac<br>60% 14 Z11 OH                                  | 5, 7,<br>16 | AC-82  |
| <i>Archips rosana</i> L.                                 | 90% 14 Z11 Ac;<br>10% 14 Z11 OH                                 | 7           | AP 11, 12, 14,<br>16                               |
| <i>Pandemis cerasana</i> Hbn.<br>= ( <i>P. ribeana</i> ) | 14 Z11 Ac 75<br>14 E11 Ac 25                                    | 18          | PP-12  |
| <i>Hedya nubiferana</i> Hbn.                             | 12 Z8 Ac<br>8, 9, -8, 10-додека-<br>диенилацетат                | 16          | -  |
| <i>Ptycholoma lecheana</i> L.                            | 25% 14 Z11 Ac<br>75% 14 Z11 OH                                  | 16          | PP-92  |
| <i>Croesia holmiana</i> L.                               | 10% 14 Z11 Ac<br>90% 14 Z11 Ac                                  | 17          | PP-42  |
| <i>Tortrix viridana</i> L.                               | 96% 14 Z11 Ac<br>4 % 14 E11 Ac                                  | 20          | AO-72  |
| <i>Pandemis heparana</i> Hbn.                            | 30% 14 Z11 Ac<br>10% 14 Z11 OH<br>30% 14 E11 Ac<br>30% 14 Z 90H | 16          | PH-11  |

Обозначение веществ:

- I4ZIIAc - цис-II-тетрадеценилацетат
- I4EIIAc - транс-II-тетрадеценилацетат
- I4ZIIOH - цис-II-тетрадецениол
- I2Z 8Ac - цис-8-додеценилацетат
- I2Z 90H - цис-9-тетрадеценилацетат

Более детально обзор по феромонам листоверток см.  
(20).

### Заклучение

Скрининг позволил выделить наиболее перспективные образцы половых аттрактантов для основных видов садовых листоверток, которые вполне можно использовать для изучения фауны листоверток в садах, относительной их численности и биологии.

Предварительные наблюдения показали обедненность фауны листоверток в промышленных садах, систематически обрабатываемых пестицидами. Здесь обычно по численности преобладают два-три вида, а другие встречаются в незначительном количестве. В садах же без химических обработок фауна листоверток значительно богаче и численность большинства видов примерно на одинаковом уровне.

Использование феромонов в ловушках для надзора за популяциями листоверток позволит проводить целенаправленную борьбу с ними в садах, с учетом их численности и сроков вредоносности. Феромонные ловушки дадут возможность предвидеть вспышки отдельных видов листоверток и тем самым исключить лишние химические обработки в садах.

### Л и т е р а т у р а

1. Castellari P.L., Boll. Inst. entomol. Univ. Study Bologna, 1979, 34, 275-285.
2. Audemard. H., Arboricult. fruitère, 1981, 28, (325), 33-35, 37-39, 41-42.
3. Ковалев Б.Г., Гончаренко М.А., Авдеев В.А. - В сб.: Нов. методы в защите раст., ч.2, Кишинев, 1979, 47-51.
4. Ando T., Kuroko H., Nakagaki S., Saito O., Oku T., Takahashi N., Agr. and Biol. Chem., 1978, 42(5), 1081-1083.
5. Jong D., Integrated control of insect pests in the Netherlands, Wageningen, 1980, 19-22.
6. Tamaki Y., Noguchi H., Sugie H., Sato R., Kariya A., Appl. Entomol and Zool. 1979, 14(1) 101-113.
7. Voerman S., Integrated Control Insect. Pests. Netherlands Wageningen, 1980, 201-210.

8. Антонюк С.И., Яценко В.Г. Научн.тр. Укр. с.-х. акад. 1978, 209, 29-41.
9. Бичина Т.И., Конюхов В.П., Головатюк В.Н. - В сб.: Нов. методы в защите растений. 4.И. Кишинев, 1978, 24-27.
10. Гродский В.А., Манько А.В. Latv. Lauksaimn. akad. raksti, - Тр. Латв. с.-х. акад. 1979, 178, 19-21.
11. Осипенко Т.И. Научн. тр. Укр. с.-х. акад., 1979, 230, 101-102.
12. Doganlar M., Beirne B., Can.Entomol. 1978, 110(6), 639-640.
13. Labanowski G.S., Fruit Sci.Repts. 1979, 6(2), 77-91.
14. Балеvски А., Иванов С. Раст. защита (НРБ), 1979, 27 (4), 32-35.
15. Bassino J.-P., Blanc M., Esmeijand D., Def.Veg., 1979, 33(196), 53-65.
16. Descoin, E., Frerot B., in Chem. Ecol.: Odour Comm. Anim., Amsterdam, 1979, 881
17. Frerot B., et al., Ann.Zool.Ecol.anim.,1979 11 617.
18. Конюхов В.П., Бичина Г.И. - В сб.: Новые методы в защите растений. Кишинев, 1980, 43.
19. Ковалев Б.Г. и др., Химия природных соединений. 1981, (5), 645-9.
20. Мыттус Э.Р., Мязорг В., Сийтан В., - Уч. зап. ТТУ, 1980, (545), 91-144.

# FIELD TRIALS OF SYNTHETIC SEX ATTRACTANTS FOR THE LEAFROLLER MOTHS

D.A. Kolesova, T.A. Ryabchinskaya

## S u m m a r y

Forty-nine preparation forms of sex-attractants were tested. The preparation forms were mixtures of two to four components of alcohols and their acetates produced by Tartu State University. The most effective forms for keeping most common species of the garden leaf-roller moths

under control were established. The gardens not treated with pesticides presented a richer fauna of leaf-roller moths. The gardens regularly treated with pesticides were, as a rule, mostly inhabited by two or three species only.

УДК 632.936.2

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОВЫЕ ФЕРОМОНЫ ЛИСТОВЕРТОК  
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВИДОВОГО СОСТАВА И  
УЧЕТА ЧИСЛЕННОСТИ ВРЕДИТЕЛЕЙ

Т.В.Иванова, И.И.Праля, А.П.Сазонов  
Всесоюзный институт защиты растений

Выявлены образцы СПФ, проявившие феромонную активность для самцов листоверток всеядной, ивовой кривоусой, боярышниковой, плодовой, пестрозолотистой и сетчатой. СПФ для трех первых рекомендуется использовать НИИ и в с-х. производстве для изучения динамики развития видов и разработок порогов вылова, сигнализирующих о целесообразности и сроках проведения защитных мероприятий.

Высокая вредоносность листоверток в плавневой зоне Кубани отмечается исследователями многие годы. Так, в 1936 году В.А.Тюменевой (7) в Славянском районе Краснодарского края было обнаружено до 25 видов листоверток, из числа которых существенный вред отмечен у 6-7. В течение последнего десятилетия вредоносность листоверток увеличилась и в ряде случаев она оказывается более значительной, чем от яблонной плодовой. В 1961 году в совхозе „Сад-Гигант“ поврежденность съемного урожая яблок яблонной плодовой составляла доли процента, а листовертками 27,0 - 36,4%.

Затруднения, связанные с уничтожением листоверток, стимулируют поиски новых методов наблюдений за динамикой численности вредителей и мер борьбы с ними. Одним из самых точных и достоверных способов надзора за развитием вредных

видов и оценки их численности является применение синтетических половых феромонов (СПФ) (4, 8, 9, 10). В 1981 году нами было испытано 38 образцов половых аттрактантов (потенциальных феромонов) листоверток синтеза ТТУ в хозяйствах Славянского и Приморско-Ахтарского районов. Испытания проводились по общепринятой методике. Ловушки типа Аттракон-А с феромонами, нанесенными на кусочки резинового шланга и смазанные клеем "Пестификс", развешивали в яблоневых садах на высоте около 2 м, на каждом 4 ряду, начиная примерно с 20 от края и на 4 дереве в ряду. Учеты проводились один раз в 6-7 дней. В период контрольных отловов в сад вывешивались ловушки с живыми девственными самками, тогда учеты проводились дополнительно.

Из всех 38 испытанных образцов выявлено 9, обладающих феромонной активностью для ивовой кривоусой, всеядной, боярышниковой, плодовой, сетчатой, пестрозолотистой листоверток (табл. I). Как следует из приведенных данных, в садах, значительно заселенных вредителями, 4-5 гусениц на I погонный метр ветвей, отлов бабочек СПФ был весьма существенным. Так, в совхозе "Междуречье" опыты проводились в яблоневом саду, площадью 50 га, состоящем из сортов раннего, среднего и позднего сроков созревания. На этом участке в течение месяца 5 ловушками было отловлено 256 самцов всеядной листовертки (АО-82), 53 самца ивовой кривоусой листовертки (РП-II), 102 - боярышниковой (АП-12), 159 - плодовой (АО-7А). Обнаруживались там также и сетчатая и пестрозолотистая листовертки.

В совхозе "Сад-Гигант" опыты проводились на участке с молодыми яблонями среднего срока созревания, зараженных в значительной степени ивовой кривоусой листоверткой (до 3-х гусениц на I погонный метр ветвей). Отлов насекомых составил: ивовой кривоусой - 181, боярышниковой - 11, сетчатой - 9 экземпляров. СПФ всеядной листовертки в этом хозяйстве не испытывались. Однако на ловушку с одиночной самкой всеядной листовертки прилетало за ночь в среднем 12 самцов, что свидетельствует о весьма высокой заселенности участка этим видом.

Видоспецифичность СПФ всеядной и ивовой листоверток была весьма значительной. А0-82 и АС-82 отловили 1404 бабочки, из числа которых 98,15% оказались самцами всеядной листовертки, среди особей, прилетевших на образцы РН-II и РН-22, 96,98% составляла ивовая кривоусая листовертка. Наименьшая видоспецифичность обнаружена у А0-7А: из числа привлеченных видов первое место принадлежало плодовой листовертке - 42,61%, затем следовали: ивовая кривоусая - 21,43%, сетчатая - 5,67%, боярышниковая - 4,19%, около 3% - яблонная плодожорка и т.д. Ряд других видов привлекались в ловушки с сериями СПФ для боярышниковой и пестрозолотистой листоверток.

Для определения уровня аттрактивности СПФ проводился контрольный отлов бабочек в течение 1-3 дней, во время которого в исследуемых садах дополнительно развешивали ловушки с живыми девственными самками. Результаты этих наблюдений свидетельствуют о том, что по аттрактивности все СПФ или равны таковой природных самок, или слегка уступают им. Это дает возможность сравнивать между собой результаты отлова СПФ при анализе видового соотношения листоверток, которые представляют значительный интерес и в теоретическом отношении и для разработки защитных мероприятий.

В течение ряда лет нами проводился сбор гусениц листоверток в садах на высоте около 1,5 м и последующее их докармливание в лабораторных условиях. Анализ видов вылетевших бабочек свидетельствовал о подавляющем численном преимуществе ивовой кривоусой листовертки - 95-99%, и только 1-5% особей составляли: всеядная, боярышниковая, сетчатая, плодовая, пестрозолотистая и некоторые другие виды листоверток. Между тем анализ бабочек, выловленных на ловушки с СПФ, говорит о других количественных взаимоотношениях между этими видами. Так, например, в "Междуречье" доминирующим видом, очевидно, является всеядная листовертка. Из всего числа особей (757), выловленных СПФ и приведенных в таблице I, 33,81% принадлежали всеядной листовертке, 21,01 - плодовой, 13,47 - боярышниковой и только 7,01% - ивовой кривоусой листовертке (табл. 3). Другие хозяйства оказались недоста-



Таблица I

Отлов бабочек: листоверток синтетическими половыми феромонами (из расчета на 5 ловушек). Славянск-на-Кубани, Июнь, 1981 г.

| Се-<br>рия<br>СПФ | Хо-<br>зяйст-<br>во | Всего!<br>бабо-<br>чек | Число бабочек по видам | все-<br>ядная | иво-<br>вая | боя -<br>рышн. | пло -<br>довая | сет -<br>чатая | пест-<br>розол   | про-<br>чие |
|-------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------|-------------|----------------|----------------|----------------|------------------|-------------|
| АС-82             | Мичури-<br>на       | 35                     | 35                     |               |             |                |                |                |                  |             |
|                   | Кубань              | 357                    | 357                    |               |             |                |                |                |                  |             |
|                   | П-Ах.               | 367                    | 350                    |               |             |                |                |                |                  | 17          |
| АО-82             | Мичури-<br>на       | 30                     | 24                     |               |             |                |                |                |                  | 6           |
|                   | Между -<br>речье    | 259                    | 256                    |               |             |                |                |                |                  | 3           |
|                   | П-Ах.               | 356                    | 356                    |               |             |                |                |                |                  |             |
| РН-11             | Между-<br>речье     | 57                     | 53                     |               |             |                |                |                |                  | 4           |
|                   | Сад-Ги-<br>гант     | 189                    | 181                    |               |             |                |                |                |                  | 7           |
| РН-22             | Между-<br>речье     | 50                     | 50                     |               |             |                |                |                |                  |             |
|                   | Сад-Ги-<br>гант     | 102                    | 102                    |               |             |                |                |                |                  |             |
| АР-12             | Между -<br>речье    | 143                    | 7                      | 102           |             |                | 3              | 3              | 28               |             |
|                   | Сад-Ги-<br>гант     | 29                     | 5                      | 11            |             |                | 4              |                | 9                |             |
| АС-61             | Между -<br>речье    | 140                    | 41                     | 81            |             |                |                |                |                  | 18          |
| АО-7А             | Между -<br>речье    | 298                    | 2                      | 87            | 17          | 159            | 3              |                | 30               |             |
|                   | П-Ах.               | 108                    |                        |               |             | 14             | 20             | 4              | 58<br>(12<br>пл) |             |
| АО-1А             | Сад-Ги-<br>гант     | 12                     | 2                      |               |             |                | 9              |                | 1                |             |
|                   | Кубань              | 186                    |                        |               |             | 6              | 148            |                | 32               |             |
| АО-32             | Между -<br>речье    | 34                     | 25,5                   | 2,5           | 1,5         |                |                |                | 4,5              |             |
| АХ-11             | П-Ах.               | 58                     |                        |               |             |                |                | 42             | 16               |             |
| АХ-42             | П-Ах.               | 56                     |                        |               |             |                |                | 50             | 6                |             |

Примечание: П-Ах. - Приморско-Астарск; (12<sub>пл</sub>) - 12 бабочек яблон. плодоярки.

Таблица 2

Контрольный отлов бабочек листоверток ловушками с синтетическими половыми феромонами и живыми самками

| Вид листоверт. и СПФ  | Хозяйство             | Число бабочек на I ловушку за I день |             |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------|
|                       |                       | СПФ                                  | живые самки |
| Ивовая кри-<br>воусая | Между -<br>речье      | 4,6                                  | 6,4         |
| РН-II                 | Сад-Ги-<br>гант       | -                                    | II,7        |
| Всеядная              | Между -<br>речье      | 7,2                                  | 5,7         |
| АО-82                 | Между -<br>речье      | 7,2                                  | I4          |
|                       | Сад-Ги-<br>гант       | -                                    | II          |
| Пестрозоло-<br>тистая | Приморско-<br>Ахтарск | I,5                                  | I           |
| АХ-42                 |                       |                                      |             |

Таблица 3

Соотношение видов листоверток в яблоневых садах пло-  
довых хозяйств плавневой зоны

Краснодарского края

| Виды листо-<br>верток | Отлов насекомых по хозяйствам, % |                 |        |                    |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------|--------|--------------------|
|                       | Между-<br>речье                  | Сад -<br>Гигант | Кубань | Прим. -<br>Ахтарск |
| Всеядная              | 33,8I                            | -               | 65,74  | 68,46              |
| Ивовая                | 7,0I                             | 78,69           | -      | -                  |
| Боярышниковая         | 13,47                            | 4,78            | -      | -                  |
| Плодовая              | 2I,0I                            | -               | -      | 2,69               |
| Сетчатая              | -*                               | 3,9I            | 27,25  | 3,85               |
| Пёстрозоло-<br>тистая | -                                | -               | -      | 9,6I               |
| Прочие                | 24,70                            | 12,69           | 7,0I   | 15,39              |

(-\*) - СПФ этих видов не испытывались.

точно изученными в отношении видового состава листоверток, но и по неполным данным, приведенным в таблице 3, ясно, что всеядная листовертка занимает прочное место в числе доминирующих видов.

Несоответствие соотношения видов при сборе материала в нижней части кроны и вылова ловушками с СПФ может объясняться рядом причин, в числе которых и различие вредителей, и особенности стациального распределения насекомых в кроне дерева. По данным ряда исследователей (1, 2, 3, 5, 6) у большинства видов листоверток, особенно относящихся к роду *Casocesia*, гусеницы развиваются в верхней и средней части кроны деревьев и, по-видимому, чаще всего не попадают под наблюдение. Поэтому при учетах численности листоверток и анализе их видового состава необходимо проводить обследование, по крайней мере, средней части кроны.

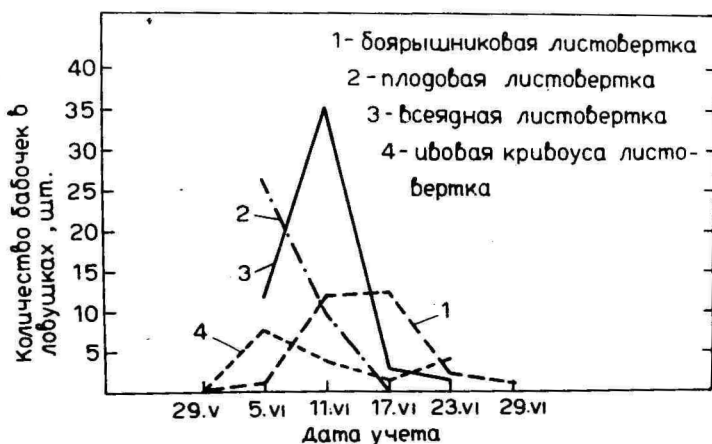


Рис. I. Динамика лёта листоверток в яблоневом саду совхоза "Междуречье" (из расчета на 5 ловушек, июнь, 1981 г.).

На рисунке I представлена динамика лёта листоверток

всеядной, ивовой кривоусой, боярышниковой и плодовой по численности на феромонные ловушки в совхозе "Междуречье". Разрыв пиков лёта видов составляет около 2-х недель. Поэтому при разработке мер борьбы необходимо ориентироваться на сроки массового лёта наиболее многочисленных видов, что позволяет повысить эффективность истребительных мероприятий и надёжно защитить урожай.

В результате исследования аттрактивности 38 потенциальных феромонов выявлены образцы, привлекающие листоверток: всеядную (А0-82 и ВС-82), ивовую (РН-11) и боярышниковую (АР-12). Высокая активность этих полимер-аттрактантных композиций и видоспецифичность дают возможность рекомендовать их использование для изучения динамики развития видов и разработки порогов вылова, сигнализирующих о целесообразности и сроках проведения защитных мероприятий.

#### Л и т е р а т у р а

1. Бельговский М.Л. , Сообщения института леса, 1959, 2, 75-83.
2. Бичина Т.И., Маркелова Е.М. , Садовые листовертки. Сельхозгиз, Москва, 1957, 71.
3. Галетенко С.М. , Труды ГНЕС, 1960, 3, 157-192.
4. Гонтаренко М.А., Конюхов М.В., Пурин М.В. , -В кн.: 'Новые методы в защите растений, Кишинев, 1980
5. Осипенко Т.И. , Труды УСХА, Киев, 1979, 100-102.
6. Рафальский А.К. , -В кн.: Защита сельскохозяйственных растений от вредителей и болезней, Кишинев, 1979, 22-28.
7. Тюменева В.А. , Труды ВИЗР, 1936, ч.П, 379-382.
8. Boneas M., Zeitschrift für angewandt, 1976, 82 (1) 104-107.
9. Comeau A. and Roelof W.L., Ent. exp. et applicata, 1973, 16(2), 191-200
10. Persoons C.J., Minks, A.K., Voerman S., Roelofs W.L.; and F.J. Ritter, J. ins. Phys., 1974 20, (7), 1181-1188.

**SYNTHETIC SEX PHEROMONES FOR THE LEAF-ROLLER MOTHS  
AND THEIR USE IN STUDYING THE COMPOSITION AND THE  
NUMBERS OF PEST POPULATIONS**

**T.V. Ivanova, I.I. Pralya, A.P. Sazonov**

**S u m m a r y**

Thirty-eight substances and preparation forms produced by the chemists of Tartu State University were studied to ascertain their attractiveness for the leaf-roller moths and establish the most attractive compositions for certain species. The males of the moth *Archips podana* Scop. were best attracted by the preparations AO-82 and AG-82; the moth *Pandemis ribeana* Hb. by the pH-11 and pH-22; the moth *Archips crataegana* Hb. by the AP-12; the moth *Hedya nubiferana* Haw. by the AO-7A, the moth *Archips xylosteana* L. by the AX-11 and AX-42 and the moth *Adoxophyes orana* by the AO-1A. The attractiveness of the synthetic pheromones appeared to be equal to that of live female moths. The preparation form for the neuroptera was not compared for its attractiveness with that of live insects.

The synthetic sex pheromones for the moths *Archips podana* Scop., *A. crataegana* Hb. and *Pandemis ribeana* Hb., may be recommended for use in agriculture and in research to study the dynamics of and establish the lowest number of the pest population calling for immediate measures of control and prevention.

УДК 632.9

**РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛЕВОГО СКРИНИНГА ПОЛОВЫХ ФЕРОМОНОВ  
ЛИСТОВЕРТКОВ**

**А.И. Быховец, Т.М. Беглякова  
Белорусский НИИ защиты растений**

Проведено изучение аттрактивности и селективности  
84 препаративных форм потенциальных синтетических по -

ловых феромонов листоверток синтеза кафедры органической химии Тартуского госуниверситета в полевых условиях.

В результате полевого скрининга установлена высокая селективность и уловистость синтетических половых феромонов для листовертки всеядной - А0-82 и АС-82, для листовертки-частушки боярышниковой - АХ-31, для свинцовополосой листовертки - РР-82, для сетчатой листовертки - А0-25 и для листовертки зеленой дубовой - А0-62.

Листовертки - наиболее обширная группа чешуекрылых насекомых-микрولهпидоптер, насчитывающая свыше 4500 видов, многие из которых являются опаснейшими вредителями сельскохозяйственных культур. В последние годы наблюдалось повсеместное увеличение численности и вредоносности плодовых листоверток. В условиях Белоруссии поврежденность плодовых почек и соцветий ими достигала 30% (1).

Нами проведено изучение аттрактивности и селективности 84 препаративных форм потенциальных синтетических половых феромонов листоверток синтеза кафедры органической химии Тартуского госуниверситета в полевых условиях. Исследования проводились в двух садах Минского района - хозяйства "Атолино" площадью 18 га и колхоза им. Гастелло площадью 36 га по методам, изложенным нами ранее (2). Для отлова использовались секс-ловушки "Атракон А". Идентификацию листоверток проводили по гениталиям (3, 4, 5).

Проведенными исследованиями выявлен ряд препаративных форм, обладающих наибольшей аттрактивностью и селективностью (табл. 1, 2).

Установлено, что в саду колхоза им. Гастелло наибольшей суммарной аттрактивностью для листоверток обладали препаративные формы А0-82, АС-82, АХ-31, А0-62, РР-82. Высокоселективными для листовертки всеядной оказались половые феромоны А0-82, АС-82, А0-62, РН-42 (98,6, 91,3, 83,3 и 80% соответственно) от общего количества отловленных особей. Феромон АХ-31 проявил аттрактивность для самцов

Таблица I

Аттрактивность половых феромонов для садовых листоверток  
сад колхоза им. Гастелло, Минского района, 1981 г.

| Название феромона | Компонентный состав полов. феромонов |         |         |        |        | Отловлено листоверток в среднем на I ловушку<br>за период с 4.6 по 20.8 |   |  |   |
|-------------------|--------------------------------------|---------|---------|--------|--------|---|---|--|---|
|                   | 14EIIAc                              | 14ZIIOH | 14ZIIAc | 14Z9OH | 14Z9Ac | В<br>с<br>е<br>г  | из  |  |   |
|                   |                                      |         |         |        |        |   | Листовертка<br>всеядная<br>Archips<br>podana<br>Scop. | Листовертка<br>толстушка<br>боярашников.<br>Archips sta-<br>taeana Hb. | Свинцово-<br>лосатая лис-<br>товертка<br>Ptycholoma<br>lecheanum L.<br>Сетчатая<br>листовертка<br>Adoxophyes<br>reticulana<br>Hb. |

120

|       |      |      |      |      |      |    |    |    |    |
|-------|------|------|------|------|------|----|----|----|----|
| A0-62 | 2,00 |      |      |      |      | 24 | 20 | 2  |    |
| A0-82 | 0,55 |      | 0,95 |      |      | 70 | 69 |    |    |
| AC-82 | 0,80 |      | I,20 |      |      | 69 | 63 | 3  | I  |
| PP-82 |      | I,50 |      |      |      | 25 |    | 2  | I6 |
| AC-52 |      | I,00 | I,00 |      |      | II |    | 5  | 5  |
| A0-25 |      |      | I,50 |      | 3,50 | 10 |    |    |    |
| AX-3I | 0,10 | 0,10 | 0,90 |      |      | 33 |    | 32 |    |
| PH-42 | 0,20 | 0,20 | 0,40 | 0,20 | 0,20 | 15 | 12 |    | 3  |

Таблица 2

Аттрактивность половых феромонов для садовых листоверток  
сад Атолино, Минского района, 1981 год

| Название феромона | Компонентный состав полов.фером. |           |         |         | Отловлено листоверток в среднем на I ловушку<br>за период с 4.6 по 20.8 |                         |                           |                                      |                          |
|-------------------|----------------------------------|-----------|---------|---------|---|-------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
|                   | 14EIIAC                          | 14ZIIICII | 14ZIIAC | 12 HOAC | В с е г о   | и з                     |                           |                                      | н и х                    |
|                   |                                  |           |         |         |   | Листовертка<br>всеядная | Archips po-<br>dana Scop. | Свинцово-<br>лодная лис-<br>товертка | Rhycoloma<br>lescheum L. |
| AO-62             | 2,00                             |           |         |         | 14  |                         |                           |                                      |                          |
| AO-82             | 0,55                             |           | 0,95    |         | 49  | 49                      |                           |                                      | II                       |
| AP-3I             | 0,50                             |           | 0,50    |         | 12  | 12                      |                           |                                      |                          |
| AC-82             | 0,80                             |           | 1,20    |         | 36  | 35                      |                           |                                      |                          |
| AP-12             |                                  | 0,2       | 1,80    |         | 32  | 31                      |                           |                                      | I                        |
| AP-16             |                                  | 0,6       | 5,40    |         | 15  | 14                      |                           |                                      |                          |
| AC-52             |                                  | 1,00      | 1,00    |         | 37  | 34                      |                           | 2                                    |                          |
| AC-6I             |                                  | 1,00      | 0,20    |         | 16  |                         |                           | 16                                   |                          |
| AX-22             | 0,10                             |           | 0,90    | 1,30    | 12  | 10                      |                           |                                      | I                        |



листовертки-толстушки боярышниковой, уловы которых составляли около 97% от общего числа пойманных самцов листоверток. Половой феромон РР-82 оказался эффективным при отлове свинцовополосой листовертки - 64% от общего числа пойманных самцов. Самцы листовертки всеядной привлекались на чистое вещество I4EIIAc - 83,3%, а также на комбинацию его с I4ZIIAc - 98,6% в соотношении 1:1,7 и с I4ZIIAc в соотношении 1:1,5 - 91,3%. Другие соотношения этих двух компонентов уменьшали суммарную аттрактивность феромона для листоверток и для листовертки всеядной в частности. Следует отметить хорошую уловистость листовертки-толстушки боярышниковой на комбинацию веществ в соотношении 1:1:9 (I4EIIAc:I4ZIIAc:I4ZIIAc) при содержании 1,1 мг д.в./ловушку - 80%. Нами были изучены в полевых условиях и другие варианты компонентов потенциальных половых феромонов листоверток. При использовании смесей I4ZIIAc и I4Z9Ac в соотношении 1:2,3 (А0-25) при содержании действующего вещества 5 мг/ловушку повышали аттрактивность для сетчатой листовертки - 100%.

В саду хозяйства "Атолино" из общего числа самцов листоверток, пойманных на половые феромоны (319 особей - 100%), 67,7% составляли самцы листовертки всеядной (216 особей). Из предложенного на испытание ряда потенциальных половых феромонов следует выделить для названного выше вида следующие: А0-82 - 100%, АС-82 - 97,2%, АС-52 - 91,9%, АР-12 - 96,9%. Хорошей селективностью при меньшей уловистости для листовертки всеядной обладали феромоны АР-31 - 100%, АР-16 - 93,3%, АХ-22 - 83,3%, а для свинцовополосой листовертки АС-61 - 100% (16 особей) и для листовертки зеленой дубовой А0-62 - 78,6%.

Многие синтетические половые феромоны, взятые для скрининга, проявили аттрактивность для нескольких видов плодовых листоверток, что указывает на сходство феромонов различного вида насекомых.

В результате полевого скрининга установлена высокая селективность и уловистость синтетических половых феромонов

для листовертки всеядной - А0-82 и АС-82, для листовертки-толстушки боярышниковой - АХ-31, для свинцовополосой листовертки - РР-82, для сетчатой листовертки - А0-25 и для листовертки зеленой дубовой - А0-62.

### Л и т е р а т у р а

1. Дорожкин Н.А., Амбросов А.Л., Бондарь Л.В., Болотникова В.В., - В кн.: Защита сада от вредителей и болезней. Изд. БелНИИТИ, Мн., 1978, ст. 1-32.
2. Сумарока А.Ф., Дубинец Р.М., Быховец А.И., - Уч. зап. Тартуского государственного университета. 1980, № 545, с. 48-53.
3. Литвинова А.Н., Смирнова Т.П., - В кн.: Фауна и экология насекомых Белоруссии. Мн., "Наука и техника", 1979, с. 81-105.
4. Данилевский А.С., Кузнецов В.И., Листовертки. - В кн.: Фауна СССР, т. 5, вып. 1. Л., "Наука", 1968, с. 1-635.
5. Костюк Ю.О., Листовертки. - В кн.: Фауна Украины, т. 15, вып. 10. Киев, "Наукова думка", 1980, с. 1-422.

### FIELD TRIALS OF SEX PHEROMONES FOR THE LEAF-ROLLER MOTHS

A.I. Bykhovets, T.M. Beglyakova

### S u m m a r y

All in all, 84 preparation forms of synthetic sex pheromones for the leaf-roller moths produced by the Department of Organic Chemistry of Tartu State University were tested for attractiveness and selectiveness in field conditions.

The synthetic sex pheromone for the moth *Archips podana* Scop. - А0-82 and АС-82, that for the moth *A. crataegana* Hb. - АХ-31; the preparation for the moth *Ptycholoma lecheana* L. - РР-82; those for the moths *Adoxophyes orana* (Fischer) - А0-25 and for the *Tortrix viridana* (L.) - А0-62 recommended themselves in the trials for their good selectiveness and excellent trapping qualities.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИСПЫТАНИИ  
АТТРАКТАНТОВ НАЗЕМНЫХ СОВОК

Е.В. Арутюнова

Северо-Кавказский НИИ горного и  
предгорного сельского хозяйства

Проведено испытание разных экспериментальных препаративных форм серии МВ для наземных совок в условиях Северной Осетии. Выявлено преимущество МВ-2 перед другими ПФ. Излагаются данные о видоспецифичности разных ПФ. Приводятся первоначальные сведения о влиянии высоты расположения ловушки на уловистость.

В 1981 году на 2-х участках - на участке клевера площадью 12 га в ОПХ "Михайловское" СКНИИ горного и предгорного с/х (лесостепная зона) и на участке капусты площадью 10 га в учхозе Горского СХИ (предгорная зона) - проходило испытание эффективности различных экспериментальных препаративных форм (ПФ) феромонов совок, изготовленных в Тартуском госуниверситете\*.

Варианты опытов были следующие: ОПХ "Михайловское" на участке клевера испытывали ПФ МВ-121, МВ-131, МВ-141, МВ-152, МВ-102, МВ-92, МВ-82, МВ-2 в учхозе ГСХИ на участке капусты с 10.VI. по 5.VIII. в испытании были: ПФ МВ-2, МВ-5, МВ-72, МВ-162, МВ-12, ХС-172; с 5.VIII по 2.IX - МВ-2, МВ-5, МВ-32, МВ-131, МВ-141, МВ-192, МВ-92, МВ-182.

Эталоном служила МВ-2 (цис-II-гексадеценилацетат). Повторность опытов была трехкратной.

В повторности 1 и 3 опыта на клевере были использованы готовые цилиндрические ловушки ПО "Флора" "Моним С" с клеевыми поддонами площадью 200 см<sup>2</sup>, в повторности 2-ой (а также во всех повторностях опытов на участке капусты) ло -

---

\* В работе участвовали студенты вузов Ваниев А. (СХИ) и Ходова (СОГУ).

вухи типа "Атракон А" с клеевым поддоном пл. 400 см<sup>2</sup>.

Продолжительность опыта в ОПХ "Михайловское" с 10.VI. по 5.VIII г., в учхозе ГСХИ - с 19.VI. по 2.IX.81 г.

Ловушки на участках устанавливали на деревянных рейках, располагая их на расстоянии 50-70 м одна от другой на высоте 50 (1-я повторность), 80 (2-я повторность) и 100 см (3-я повторность).

Выборку бабочек из ловушек проводили, как правило, 1 раз в пентаду.

Феромоны в течение опыта не меняли. Исключение составил вариант ХС-172, где феромоны были утеряны. Поддоны обновлялись по мере высыхания или загрязнения клеевой поверхности.

Определение видового состава совок проводили по гениталиям, для чего обрезали конец брюшка насекомого, помещали в 10%-ный раствор КОН и вываривали в течение 10-15 мин. Определение видов было проведено сотрудницей зоологического музея ТГУ В.Р.Сийтан.

Анализ сборов показал высокую специфичность испытанных ПФ феромонов для совок. Видовой состав отловленных совок включал в основном: а - *Mythimna conigera* Sch., б - *Disceastera trifolii* Hfn., в - *Mamestra brassicae* L., г - *Buxia nigricans*, д - *Mamestra suasa* Sch., е - - неопределенный вид совки (табл. I).

Таблица I

Привлекательность совок на некоторые ПФ феромонов  
(15.IV - 25.VI)

| ПФ     | Место сбора | Отловлено видов | Процентное содержание видов совок в сборах |     |      |    |      |   |
|--------|-------------|-----------------|--|-----|------|----|------|---|
|        |             |                 | а  | б   | в    | г  | д    | е |
| МВ-121 | клевер      | 4               | 77,8                                       |     | 11,0 |    | 11,2 |   |
| МВ-131 | капуста     | 1               |  | 100 |      |    |      |   |
| МВ-141 | клевер      | 3               | 33   | 60  |      |    |      |   |
|        | капуста     | 3               | 33   |     | 34   | 33 |      |   |

Продолжение табл. I

| I      | !       | 2 | ! | 3!   | 4 | !     | 5 | !    | 6 | !    | 7 | ! | 8 | ! | 9    |
|--------|---------|---|---|------|---|-------|---|------|---|------|---|---|---|---|------|
| MB-I52 | клевер  | 2 |   | 42,9 |   |       |   |      |   |      |   |   |   |   | 57,1 |
| MB-I02 | клевер  | 2 |   | 55   |   |       |   |      |   |      |   |   |   |   | 45   |
| MB-92  | клевер  | 3 |   | 4,6  |   | 90,0  |   |      |   |      |   |   |   |   |      |
| MB-82  | клевер  | 4 |   | 5,0  |   | 89,0  |   | 5,0  |   |      |   |   |   |   |      |
|        | капуста | 2 |   |      |   | 80,0  |   | 20,0 |   |      |   |   |   |   |      |
| MB-I82 | клевер  | 2 |   |      |   | 90,0  |   |      |   |      |   |   |   |   |      |
| MB-2   | капуста | 3 |   |      |   | 28,6  |   | 57,1 |   | 14,3 |   |   |   |   |      |
| MB-02  | капуста | 5 |   |      |   | 60,0  |   | 30,0 |   |      |   |   |   |   |      |
| MB-5   | капуста | 3 |   | 20,0 |   | 60,0  |   | 20,0 |   |      |   |   |   |   |      |
|        | клевер  | 3 |   |      |   | +     |   | -    |   |      |   |   |   |   |      |
| MB-I62 | капуста | 3 |   | 36,0 |   | -     |   | 33   |   | 31   |   |   |   |   |      |
| MB-I72 | капуста | 3 |   | -    |   | 50,0  |   | 20,0 |   | 20,0 |   |   |   |   |      |
| XC-I72 | капуста | 1 |   |      |   | 100,0 |   |      |   |      |   |   |   |   |      |
|        | капуста | 2 |   |      |   | +     |   | +    |   |      |   |   |   |   |      |

ПФ MB-I2I, -82, -02, -5 отлавливали также *Amathes c-nigrum*; ПФ MB-02 привлекала *Amphiroea lucens*, *Orchopleura plicata*, *Mamestra w-latinum*.

Известно, что погодные условия влияют на эффективность действия феромонов (I-6 и др.).

В период проведения опыта среднесуточная температура воздуха держались преимущественно в пределах 19-22°C, скорость ветра достигала 2-5 м/сек., осадки выпадали часто.

В этих условиях на участке клевера лучшей эффективностью обладали ПФ MB-I2I и MB-92. Контроль MB-2 занимала промежуточное положение между предыдущими ПФ и ПФ MB-82.

Привлекательность для совок других ПФ серии MB была не высокой (см. табл. 2).

Судя по пентадным показателям отлова, ПФ MB-92 привлекала совок равномернее, чем MB-I2I. Нарастание привлекае -

мости наблюдалось в этом варианте в середине опытного времени, тогда как в контроле и др. вариантах пик численности бабочек приходился на первые дни работы ловушек.

Таблица 2

Сравнительная эффективность ПФ феромонов совок  
(ОПХ "Михайловское", 1981 г.)

| Варианты       | Отловлено бабочек за период опыта (экз.) |    |     |    |       |
|----------------|--|----|-----|----|-------|
|                | по повторностям                          |    |     |    |       |
|                | I  | II | III | IV | Всего |
| МВ-121         | 15                                       | 33 |     | 20 | 68    |
| МВ-131         | I  | -  |     | 6  | 7     |
| МВ-141         | 2  | -  |     | 3  | 5     |
| МВ-151         | 2  | 11 |     | 7  | 20    |
| МВ-192         | -  | 14 |     | 4  | 18    |
| МВ-102         | I  | 6  |     | 5  | 12    |
| МВ-72          | 16                                       | 17 |     | 29 | 62    |
| МВ-92          | 11                                       | 3  |     | 25 | 39    |
| МВ-182         | I  | I  |     | 6  | 8     |
| МВ-2(контроль) | 3  | 35 |     | 10 | 48    |

На участке капусты в течение 10.VI - 5.VIII. отлов бабочек был большим в вариантах МВ-02, -5, -2, -162 (табл.3). Преимущество ПФ ХС-172 перед эталоном в период с 15.VII. по 5.VIII. может быть объяснено заменой феромонов.

Во второй серии опытов лучшие результаты по количеству отловленных бабочек были получены в вариантах с ПФ МВ-32, -5, -2 (табл. 4).

Учитывая малые уловы и большой разброс данных (табл. 3), трудно сделать заключение о преимуществе того или иного вида использованных ловушек и высоты их установки. Однако прослеживается некоторая тенденция увеличения улова в ловушках "Моним С", расположенных на высоте

100 см по сравнению с высотой 50 см.

Таким образом, во всех вариантах ни одна ПФ не превышала МВ-2 (эталон) по уловистости.

Таблица 3

Сравнительная эффективность ПФ феромонов совок  
(Учхоз ГСХИ, 10.VI. - 5.VIII. 1981 г.)

| Варианты      | Отловлено бабочек за период опытов (экз.) |   |    |   |    | Всего |
|---------------|---|---|----|---|----|-------|
|               | по повторностям                           |   |    |   |    |       |
|               | I   | ! | 2  | ! | 3  |       |
| МВ-02         | 20  |   | 19 |   | 12 | 51    |
| МВ-5          | 19  |   | 10 |   | 6  | 35    |
| МВ-2 (эталон) | 10  |   | 13 |   | 10 | 33    |
| МВ-72         | 7   |   | 12 |   | 3  | 28    |
| МВ-162        | 9   |   | 15 |   | 7  | 31    |
| МВ-172        | 9   |   | 14 |   | 4  | 27    |
| ХС-172        | 15  |   | 14 |   | 10 | 39    |
| МВ-12         | 7   |   | 16 |   | 4  | 27    |

Таблица 4

Сравнительная эффективность ПФ феромонов совок  
(Учхоз ГСХИ, 5.VIII. - 2.IX. 1981 г.)

| Отловлено бабочек за период опыта |                 |    |     |    |       |
|-----------------------------------|-----------------|----|-----|----|-------|
| Варианты                          | по повторностям |    |     |    | Всего |
|                                   | I               | II | III | IV |       |
| МВ-32                             | 11              |    | 22  |    | 33    |
| МВ-5                              | 13              |    | 13  |    | 26    |
| МВ-2                              | 9               |    | 21  |    | 30    |
| МВ-82                             | 3               |    | 9   |    | 12    |
| МВ-141                            | -               |    | 3   |    | 3     |
| МВ-192                            | 4               |    | 2   |    | 6     |
| МВ-131                            | 2               |    | 2   |    | 4     |
| МВ-92                             | -               |    | 1   |    | 1     |

## Л и т е р а т у р а

1. Иващенко И.И. , Научн.докл. высш. школы, 1976, I, 59-61.
2. Буда В.Г. , -В сб.: Хеморецепция насекомых. Вильнюс, 1978, 3, 69-76.
3. Seigün P., Z. Stanbul Univ.Fen.Fa.K.Месм.ser.B. 1954, 19, 281.
4. Campion D.C., EPPO Bull., 1974. 4(3)357-362.
5. Campion D.C., Pesticide Sc. 1976,7(6) 634-641.
6. Bollinger I., Environ. Entomol. 1972, 6(2) 311-314

## PRELIMINARY RESULTS OF FIELD TRIALS OF SEX ATTRACTANTS IN NOCTUINAE CONTROL

E.V. Arutyunova

## S u m m a r y

Field trials of several experimental forms of the series MB for Noctuidae Spp. were conducted in North Ossetia. The effectiveness of MB-2 over other preparations of the series was proved. Data concerning the attractiveness of certain preparations for particular species of the insect are presented. Some preliminary facts are given in reference to the dependence of the number of moths caught upon the height at which the traps are placed.



ИСПЫТАНИЕ ПРЕПАРАТИВНЫХ ФОРМ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛОВОГО  
ФЕРОМОНА КАПУСТНОЙ СОВКИ В НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

В.И.Кривохижин, Н.М.Злобина

Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства

Э.Р. Мыттус

Тартуский государственный университет

Препаративные формы, содержащие разные количества Z- и E-II-тетрадецилацетата, Z-II-гептадецилацетата и E-II-гексадецениола на полевых испытаниях, привлекали самцов капустной и клеверной совки, однако их аттрактивность не превысила того же чистого Z-II-гексадецилацетата.

Основной компонент феромона капустной совки *Mamestra brassicae* L. (Lepidoptera, Noctuidae) идентифицирован как ацетат Z-II-гексадецениола (I-4). Синтезированный на кафедре органической химии ТГУ препарат широко испытывается уже в течение ряда лет. Однако не во всех районах препарат одинаковой чистоты (одной и той же партии) показал одинаковую активность. Различная активность отмечалась не только в разных географических районах, но также, возможно, на разных поколениях капустной совки (5-7). Увеличение числа компонентов, особенно тех, которые идентифицированы как минорные компоненты феромона капустной совки (8-10), также не увеличивали ни аттрактивности, ни видоспецифичности (5-7). В связи с этим продолжаются полевые испытания препаративных форм, содержащих различные комбинации ингредиентов, с целью отработки наиболее оптимального состава для использования в практических целях (5,6).

Со 2 июня по 8 июля 1981 года в Новосибирской области были проведены полевые испытания 9 новых приманочных композиций. Состав испытанных смесей приведен в табл. I. Смесь наносилась на куски шланга из медицинской резины с внутренним диаметром 5 мм, длиной 20 мм. Препаративные формы МВ-2

изготавливались крупными партиями на производственной базе ПО "Флора". Остальные препаративные формы изготавливались вручную. Резиновый планг до пропитывания раствором аттрак-

Таблица I

Составы испытанных приманок (мк на одну приманку)

| Вещество                | МВ  |     |     |     |     |     |      |     |     |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
|                         | 0,2 | 2   | 72  | 82  | 92  | 162 | 172  | 182 | 192 |
| Z-II-гексадеценилацетат | 0,2 | 2,0 | 1,9 | 1,8 | 1,6 | 1,0 | 1,95 | -   | -   |
| Z-II-гептадеценилацетат | -   | -   | 0,1 | 0,2 | 0,4 | -   | 0,05 | -   | -   |
| E-II-гексадеценилацетат | -   | -   | -   | -   | -   | 1,0 | -    | 2,0 | -   |
| E-II-гексадецениол      | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -   | 2,0 |

тивной смеси промывали ацетоном. Использованный Z-II-гексадеценилацетат содержал до 2% E-изомера и до 3% гексадецилацетата. Содержание Z-II-гексадецениола в препарате по ГЖХ не обнаружено.

Эталоном в опытных служили ловушки с приманкой МВ-2, контролем - ловушки с резиновым плангом без феромона. Приманки укрепляли в центре картонных треугольных ловушек, на дно которых наносили энтомологический клей "Пестификс". Обработанные таким образом ловушки устанавливали на посадках овощных культур на высоте одного метра от поверхности земли в 4-кратной повторности. Расстояние между ловушками 15 метров, между повторностями 50-70 метров. Подсчет пойманных насекомых и замену клея проводили через каждые 5-6 дней. После каждого осмотра ловушки меняли местами, сдвигая их на один промежуток.

За период испытаний отловлено 106 капустных и 34 клеверных совок. Сравнительно малый улов клеверной совки объясняется тем, что первое поколение местной популяции (испытания проводили во время его лёта) является малочисленным.

Результаты испытаний показали, что, кроме композиций

МВ-182 и МВ-192, которые по улову совок не отличались от контрольных ловушек, все остальные приманки являлись аттрактивными по отношению к самцам бабочек капустной и клеверной *Disceastera trifolii* Hfn. (Lepidoptera, Noctuidae) совок (см. табл. 2).

Другие совки отлавливались в единичных количествах. Из них идентифицированы: *Mamestra suasa* Schiff., *M. persicaria* L., *Agrotis exclamationis* L., *Aranea lateritia* Hfn.

Таблица 2

Средний отлов совок на I ловушку с аттрактатными композициями серии МВ (ОИХ "Боровское" Новосибирской области 2.06. - 8.07.81 г.)

| Отлов совок |           |           |        |
|-------------|-----------|-----------|--------|
| Приманка    | Капустная | Клеверная | Другие |
| МВ-02       | 0,75      | 0,56*     | 0      |
| МВ-2        | 6,5       | 2,25 а    | 0,25   |
| МВ-72       | 5,0 а     | 1,25      | 0,25   |
| МВ-82       | 3,0       | 0,5 бв    | 0,5    |
| МВ-92       | 5,25 а    | 2,0 а     | 0,5    |
| МВ-162      | 4,0       | 9,75 в    | 0      |
| МВ-172      | 1,75      | 0,75 б    | 0      |
| МВ-182      | 0 а       | 0,25 вг   | 0,25   |
| МВ-192      | 0,25 б    | 0,25 вг   | 0,25   |
| Контроль    | 0 б       | 0 г       | 0,25   |

\* - Значения с одинаковой буквенной индексацией не имеют существенных отличий на 95%-ном доверительном уровне.

Наибольшее количество капустной совки было отловлено на эталоне приманки МВ-2. Относительно хорошие отловы показатели и приманки МВ-72 и МВ-92. Несколько меньше были отловы на МВ-162 и МВ-82 и менее всего капустных совок попало в ловушки с приманками МВ-172 и МВ-02.

Из результатов опытов можно заключить, что прибавление указанных в таблице I добавок к Z-II-гексадеценилацетату не вызывало увеличения аттрактивности. E-II-гексаде-

ценилацетат, по-видимому, не является ингибитором активности Z-II-гексадеценилацетата. Это соединение, как и E-II-гексадеценол, в дозе до 2 мг не привлекало совок.

Возможно отсутствие увеличения активности при добавлении к Z-II-гексадеценилацетату Z-II-гептадеценилацетата, как описано в литературе (5), объясняется наличием в Z-II-гексадеценилацетате какого-то количества Z-II-гексадеценола. По данным литературы (6), присутствие Z-II-гексадеценола уже в количествах от 0,1% заметно снижает активность феромонов. Хотя наличия гексадеценола, по данным газохроматографического анализа, нами не отмечалось, нельзя исключить образование этого соединения в результате гидролиза ацетата или же другим путем.

#### Л и т е р а т у р а

1. Bestmann H.J., Vostrowsky O., Koschatzky K.H., Platz H., Szymanska A., *Tetrahedron Lett.*, 1978, 6, 605.
2. Descoins C., Priesner B., Yalloyis M., Arn H., Martin Y., *C.R. Acad. Sci. Ser. D.*, 1978, D286(1, 77-80.
3. Hirai Y., Kimura H., Kawasaki K., Tamaki Y., *Appl. Entomol. Zool.*, 1978, 13(2), 136-138.
4. Ковалев Б.Г., Недопекина С.Ф., Лебедева К.В., Кост А.Н. - *Биоорган. химия.*, 1979, 5(6), 912-917.
5. Черный А.М., Гарнага Н.Г., Гомелько А.П., Мыттус Э.Р., Вахер П.Л., - *Тез. докл. научн.-метод. совещ. Пробл. практ. применения феромонов в защите с.-х. культур*, Тарту, 1981, 78-80.
6. Золотов Л.А., Мыттус Э.Р., - *Тез. докл. научн.-метод. совещ. Пробл. практ. применения феромонов в защите с.-х. культур*. Тарту, 1981, 89-91.
7. Янишевская Л.Б., Шерман Л.В., - *Тез. докл. научн.-метод. совещ. Пробл. практ. применения феромонов в защите с.-х. культур*, Тарту, 1981, 87-88.
8. Novak L., Toth M., Balla S., Szantay Cs., *Acta Chimica Acad. Sci. Hungaricae*, 1979, 102(2), 135-140.
9. Struble D.L., Arn H., Buser H.R., Städler E. and Freuler J., *Z. Naturforsch.*, 1980, 35, (1-2), 45-48.

10. Farine J., Frerot B., Isart D., C.r. Acad. sci., 1981, ser 3, 292,(2), 101-104.

PREPARATION FORMS OF SYNTHETIC SEX PHEROMONE FOR THE  
CABBAGE ARMY-WORM IN FIELD TRIALS IN THE NOVOSIBIRSK  
REGION

V.I. Krivokhizhin, N.M. Zlobina, E.R. Möttus

S u m m a r y

Preparation forms of Z- and E-11-tetradecenylacetate, Z-11-heptadecenylacetate and E-11-hexadecenol in various compositions tested in field trials in Siberia proved to be attractive for the males of the moths *Mamestra brassicae* L. and *Disceastera trifolii* Hüfnagel. Their attractiveness, however, was not higher than that of pure Z-11-hexadecenylacetate.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ ПРЕПАРАТИВНЫХ  
ФОРМ С ПОЛОВЫМИ ФЕРОМОНАМИ НАСЕКОМЫХ

Л.С. Кейсер

Всесоюзный НИИ биологических методов защиты растений

На основе литературных данных коротко рассматривались требования и путь создания препаративных форм с феромонами насекомых.

Половые феромоны насекомых используются в настоящее время двумя основными способами: путем отлова насекомых ловушками и путем нарушения феромонной связи между полами. В свою очередь ловушки применяются для 1) сигнализации о появлении вредного насекомого, 2) определения плотности популяции насекомых, 3) непосредственной борьбы методом массового отлова. В первом и третьем случаях ловушка должна успешно конкурировать с привлекающей способностью самок (при отлове самцов), т.е. отлов синтетическими феромонами должен превышать отлов девственными самками, причем во

многих случаях в очень большой степени. Напротив, для определения плотности популяции ловушка, по нашему мнению, должна привлекать как одиночная самка. При соблюдении этого условия ловушка объективно отражает размер популяции, сама "не вмешивается" активно в жизнь популяции. Этот тезис находит свое отражение в факте, что при отлове самцов восточной плодоярки наблюдалась линейная зависимость между числом выпущенных и отловленных самцов только в случае, когда источник феромона был относительно слабым (1,2). При более мощном источнике феромона зависимость носила более сложный характер и прогнозирование, очевидно, очень затруднялось.

Из сказанного выше следует, что источникам феромонов для обеспечения надлежащей работы ловушек или форм для нарушения феромонной связи предъявляют различные требования.

С точки зрения селективности и совпадения поведенческих реакций самцов, очевидным является требование достаточно близкого соответствия синтетического феромона природному.

Кроме того, различным способам применения феромона должны соответствовать различные скорости его испарения. Для ПФ, используемых в ловушках, скорость испарения должна быть относительно небольшой, причем порядок величин скорости испарения должен быть близок к скорости испарения феромона от феромонной железы. Вероятно, в случаях 1 и 3 скорости испарения искусственного источника должны в определенной степени превышать скорость испарения из феромонной железы, но не должна вести к эффекту дезориентации (3, 4). Однако у ПФ для метода дезориентации скорость испарения феромона должна быть на несколько порядков выше, чем наблюдаемая у самки.

Кроме того, во всех случаях длительность действия ПФ должна быть достаточно большой и скорость испарения из ПФ должна оставаться постоянной. Это необходимо, с одной стороны, для более экономного расходования дорогостоящих феромонов, с другой - для сохранения неизменной эффективности работы ПФ.

Выполнение перечисленных требований определяется двумя основными факторами: физико-химическими характеристиками самого феромона и вида ПФ, куда введен феромон.

Для планирования эффективности работы того или иного феромона наиболее важными их свойствами оказываются летучесть и стабильность по отношению к факторам внешней среды. Однако лишь для ограниченного числа синтетических веществ, являющихся компонентами феромонов, определена летучесть (5, 6), причем пока не известны значения летучести для бинарных и более сложных смесей. В небольшом числе случаев определены скорости испарения феромонов из желез самки (7, 10). Ограниченность такого рода данных объясняется значительными экспериментальными трудностями, а решение этих задач зависит от использования высокочувствительных и специфических методов анализа, как квадрупольной масс-фрагментографии и газовой хроматографии высокого разрежения (10). Знание действия света, кислорода, тепла и др. факторов, уменьшающих привлекающую способность исходного феромона (11-18), позволяет предвидеть продолжительность сохранения феромона в ПФ и принять определенные меры для их стабилизации.

В еще большей степени, чем физико-химические и химические свойства феромона, получение необходимых характеристик ПФ определяется видом материала ПФ и способом введения феромона в данный материал (23-24). Поверхностное нанесение феромонов на такие материалы, как металлическая фольга, бумага, хлопчатобумажная ткань, папиросные фильтры, приводит к быстрому и неравномерному выделению феромона из них (25-29). Значительно шире используются такие полимерные материалы, как полиэтилен, поливинилхлорид, различные виды каучуков и др., причем практикуется как поверхностная пропитка, так и введение феромона в массу полимера в процессе формирования изделия (30-39). Второй прием является более жестким, т.к. формирование идет при повышенных температурах (100-150°C) и часть феромона даже при непродолжительной обработке успевает разложиться. Однако как при поверхностном нанесении, так и при внутреннем введении феромона в полимер испарение феромонов идет неравномерно. Обычно убыль феромонов описыва-

ется зависимостью, близкой к экспоненциальной (36, 40-43), хотя идеальной является, очевидно, линейная зависимость. Достоинством препаративных форм на основе полимеров, в частности, резины, является простота их изготовления, а также наличие в самой резине стабилизирующих добавок, которые положительно влияют на продолжительность действия феромонов (30).

Увеличение равномерности испарения феромона и более экономичный его расход достигнуты в ПФ, у которых скорости испарения регулируются скоростью диффузии через полимерные пленки (трехслойные композиции и микрокапсулы) (44-52) или капиллярными силами (полые волокна) (53-56). Эти формы в последнее время находят все более широкое распространение, так как их применение, в частности в методе дезориентации, может быть механизировано.

В заключение необходимо хотя бы кратко рассмотреть способы, которые позволяют оценить работу ПФ с точки зрения скорости испарения феромона (57-63). Это определение возможно либо по количеству испарившегося, либо оставшегося в ПФ феромона. Первый способ дает, как правило, заниженные результаты по скорости испарения. Это обусловлено тем, что необходимо гарантированно улавливать очень небольшие - менее микрограмма - количества феромона в больших объемах воздуха. Такие определения проводят в закрытых системах, где трудно воспроизвести реальные полевые условия. Для реализации способа необходимо использование сложных методов концентрирования или модификации феромона для увеличения чувствительности определения. При определении оставшегося в ПФ феромона получают завышенные результаты, так как фактически определяется не скорость испарения, а скорость суммарной убыли как за счет испарения, так и за счет различных химических превращений. Однако данный способ значительно проще, а главные препаративные формы сколь угодно долго могут подвергаться действию различных природных факторов.

Таким образом, в настоящее время производится интенсивный поиск ПФ феромонов, работающих надежно продолжительное время. Не менее интенсивно ведется поиск объективных оценок ПФ с точки зрения скоростей испарения, создания определенных



концентраций феромонов в воздухе и др. необходимых параметров.

### Л и т е р а т у р а

1. Carde, A.M., et al., Identification of a four-component sex pheromone of the female oriental fruit moth, *Grapholita molesta* (Lep. Tortricidae), J. Chem. Ecol., 1979, 5, (3), 423
2. Baker, T.C., Carde, T.C., Analysis of Pheromone-mediated behaviors in male *Grapholita molesta*, the oriental fruit moth. (Lep.: Tortricidae), Environm. Entomol., 8, (5), 1979, 956.
3. Кейсер Л.С., Гонтаренко М.А., Эффективность отлова яблонной плодовой моли в зависимости от дозы феромона и характера распределения его в воздухе. - В сб.: Новые методы в защите растений, ч. 3, 1980, Кишинев, с. 17.
4. Кейсер Л.С. и др., Оценка резиновых композиций с аттрактантом яблонной плодовой моли. Динамика убыли аттрактанта и эффективность применения аттрактанта в ловушках, Тез. докл. Феромоны в защите с/х культур, Тарту, 1981, с. 157.
5. Hirooka, J., Suwanai, M., Role of insect pheromone in mating behaviour II. Air aspect of sex pheromones as a volatile material, Appl. Entomol. and Zool., 1978, 13, (1), 38
6. Черничук Л.Л. и др., Летучесть аттрактантов некоторых чешуекрылых. - В сб.: Хеморецепция насекомых, 5, 1980, Вильнюс, с. 25.
7. Coffelt, S.A., et al. Quantitative analysis of identified compounds in pheromone gland rinses of *Plodia interpunctella* and *Ephestia cautella* at different times of day, Environm. Entomol., 1978 7(4), 502.
8. Sower, L.L. et al., Sex pheromone of noctuid moths. XXVI. Female release rate, male response threshold, and communication distance for *Trichoplusia ni*, Ann. Entomol. Soc. Amer., 1971, 64, 1448.

9. Sower, L.L., et al. Sex pheromone of Lepidoptera. XXVIII. Factors modifying the release rate and extractable quantity of pheromone from females of *Trichoplusia ni*, *Ann. Entomol. Soc. Amer.*, 1972, 65, (4), 954.
10. Burer, H.-R., Arn, H. Analysis of insect pheromones by quadrupole mass-fragmentography and highresolution gas chromatography, *J. Chromatography*, 1975, 106, (1), 83.
11. Bartoll, R.J., Lawrence, L.A. Reduction in responsiveness of males of *Epiphyas postvittana* (Lepidoptera) to sex pheromone following previous brief pheromone exposure, *J. Insect Physiol.*, 1973, 19, (4), 845.
12. Tette, J.P. Pheromones in insect population management, in *Pheromones*, Amsterdam 1974, 399.
13. Mijahara, Y. - Нихон ое добуцу конгю гаккайси, 1976. 20, 3, 166 (Персистентность синтетического полового феромона *Spodoptera litura* в полевых условиях, РЖ ЭНТ, 1977, 4Е 543).
14. Jacobson, M., Impact of natural plant protectant on the environmental, Sem. étude thème. Prod. natur. et prot. plant, 1976, Città del Vaticano, 1977, 409.
15. Henson, R.D., et al., Identification of the Oxidative Decomposition Product of the Boll Weevil Pheromone, Grandlure, and the determination of the fate of Grandlure in the soil and water, *J. Agr. Fd. Chem.*, 24, (2), 1976, 223.
16. Bruce, W.A., Lum, P.T.M., UV radiation: effect on synthetic sex pheromone of the Indian meal moth, *Fla. Entomol.* 1976, 59(1), 53.
17. Вайнтрауб Ф.П. и др., О некоторых особенностях фотохимического разложения кодлемона-феромона яблонной плодожорки.- В сб.: Хеморецепция насекомых, 1981, Вильнюс, 6, 80.

18. Beroza, M., et al., Activity and persistence of synthetic and natural sex attractants of the gypsy moth in laboratory and field trials, J. Econ. Entomol., 1971, 64, (6) 1499.
19. Скирявичус А.В. и др., Исследования биологической активности продуктов разложения полового феромона яблонной плодовой моли. Тез. докл. Феромоны в защите с/х культур, Тарту, 1981, 168.
20. Wolf, W.W., et al., Antioxidants to prolong the effectiveness of cabbage root sex pheromone in the field. J. Econ. Entomol. 1972, 65, (4), 1039.
21. Neumark, S., et al. Field evaluation of the four synthetic compounds of the sex pheromone of *Spodoptera littoralis* and their improvement with antioxidants, - Environm. Letters, 1974 6(3), 219.
22. Solomon, J.D., et al. Attractiveness of the synthetic carpenter worm sex attractant increased by isomeric mixture and prolonged by preservatives, - Environm. Entomol., 1978 7(1), 39.
23. Cordarelli, N., Concepts in controlled release, Emerging pest control technology, Chem. Technol., 1975, 5, (8), 482.
24. Campion, D.C., et al. Controlled release of pheromone, Pestic. Sci., 1978, 9, (5), 434.
25. Moody, D.S., et al., A machine for dispensing granules on cigarette filters used to bait boll weevil traps. J. Econ. Entomol. 1972, 65(4), 1215.
26. Carlson, D.A., Beroza, M. Field evaluation of Z-9-Tricosene, a sex attractant pheromone of the house fly, Environm. Entomol., 1973, 2, (4), 555.
27. Hendricks, D.E., Hartstark, A.W., Effect of formulations and dispenser on attractiveness of lure to the tobacco budworm, J. Chem. Ecol., 1977 3(5), 497.
28. Верзунова А.И. и др., О препаративных формах аттрактантов. Химия в с/х, 1978, 2, 56.
29. Nakagawa, S., Performance of a sticky trap with trimedure impregnated in the adhesive material, J. Econ. Entomol., 1975 68(6), 817.

30. Flint, H.M., et al., Rubber septa: a long lasting substrate for Z-11-hexadecenal and Z-9-tetradecenal, the primary component of the sex pheromone of the tobacco budworm, J.Econ. Entomol., 1972, 72, (5), 798.
31. Fitzgerald, T.D., et al., Slow release plastic formulation of the cabbage looper pheromone cis-7-dodecenyl-acetate: release rate and biological activity, Environm. Entomol., 1973, 2, (4), 607.
32. Flint, H.M., et al., J. Econ. Entomol., 1974, 67, (6), 738.
33. Sanders, G.S., Weatherston, J., Sex pheromone of the eastern spruce budworm (Lep., Tort.). Optimum blend of trans- and cis-11-tetradecenol, Can. Entomol., 1976, 108, 1290.
34. Struble, D.L., Swailes, G.E., Sex attractant for clover cutworm *Scotogramma trifolii*: field tests with various ratios of Z-11-hexadecen-1-yl acetate and Z-11-hexadecen-1-ol, and with various quantities of attractant of two types of carriers, Can. Entomol., 1977, 109, (3), 369.
35. Kehat, M., Field evaluation of purified Z-9-E-11-tetradecadienyl acetate as an attractant for males *Spodoptera littoralis*, Phytoparasitica, 1977, 5(1), 55.
36. Кейслер Л.С., Менгер Э.М., Изучение процесса выделения аттрактанта восточной плодовой моли из полимерных композиций, -В сб.: Новые методы в защите растений, ч. I, Кишинев, 1978, 15.
37. Sfeck, W.F., et al., 1,2-diaminoethane, a constituent of some red rubber septa which reacts with aldehyde components of insect sex attractants and pheromones, Environm. Entomol., 1979, 8, (4), 732.
38. Schmidt, I.O. et al., Mating of cayed spruce budworm moths in pheromone environments, J. Econ. Entomol., 1979, 72, (4), 509.
39. Butler, L.I., McDonough, L.M., Insect sex pheromones. Evaporation rates of acetates from material rubber septa, J.Chem.Ecol., 1979, 5, (5), 825.

51. Caro, J.H. et al., Disparlure: Volatilization rates of two microencapsulated formulation from a grass field, *Environm. Entomol.*, 1977, 6,(6),877.
52. Carde, R.T., et al., Disruption of sex attraction of the redbanded leaf roller (*Agryrotaenia velutinana*), *Environm. Entomol.*, 1975,4,(3),448.
53. Taschenberg, E.F., Roelofs, W.L., Pheromones communication disruption of the grape berry moth with microcapsulated and hollow fiber systems. *Environm. Entomol.*, 1976, 5,(4), 688.
54. Brooks, F.N., Swenson, D.V. Design consideration in the formulations of controlled release product forms based on hollow fibers, *Proc.Int.Controlled release post Symp.*,
55. Wyman, J.A.<sup>15</sup>, Effect of trap design and sex attractant release rates on tomato pin worm catches, *J. Econ. Entomol.*, 1979,72,(6),865.
56. Ashare, E. et al., Controlled release from hollow fibers, *Proceedings 1975 Int. Controlled Release Pest. Symp.*, p. 45.
57. Ashare, E. et al., Controlled release from hollow fibers. in *Controlled Release Polymeric Formulations*,Eds. Paul D.R., Harris F.W., p. 273. (Am. Chem. Soc. Simp. Ser.33).
58. Bierl, B.A. et al., Insect sex attractants in controlled release formulations measurement and applications, *Proceedings 1975 Int. Controlled Release Pest.Symp.*,p.230.
59. Butler, L.I. et al., Insect sex pheromones evaporation rates of acetates from natural rubber septa. *J. Chem. Ecol.*, 1979, 5,(5), 825.
60. Byrne, K.J. et al., Porapak-Q collection of air-borne organic compounds serving as models for insect pheromones, *J. Chem. Ecol.*, 1975, 1,1.
61. Kuhl, R.J. et al., Measuring release rates of pheromone analysis and synergists from polyethylene caps, *Environm. Entomol.*, 1972,1(5),625.
62. Look, M., Determining release rates of 3-methyl-2-cyclohexan-1-one anti aggregation pheromone of Dendroctonus pseudotsugae (Coleoptera Scolytidae), *J.Chem.Ecol.*,

40. Кейслер и др. , Исследование процесса убыли аттрактанта яблонной плодовой гнили из резиновой композиции. -В сб.: Хеморецепция насекомых, № 5, Вильнюс, 1980, 19.
41. McDonough, L.M.; *Insect Sex Pheromone: Importance and determination half-life in evaluating Formulations*, USDA Science and Education Administration, 1978.
42. Mc Kibben, G.H., Johnson W.L. , The use of exponential and linear decay models in the evaluation of controlled - release pheromone formulations, *Bull. Entomol. Soc. Am.*, 1976 22(3), 323.
43. Flint, H.M. et al., Pink bollworm: response to various emission rate of gossypure in the field, *Environm. Entomol.*, 1978, 7,(1),57.
44. Nakaga, S., et al., Controlled release of trimedlure from a three-layer laminated plastic dispenser, *J. Econ. Entomol.*, 1979, 72,(4),625.
45. Bierl-Leonharat, B.A. et al., Rate of release of disparlure from laminated plastic dispenser, *J. Econ. Entomol.*, 1979, 72, (3),319.
46. Kydonesius, A.F. et al., Controlled release of pheromones through multi-layered polymeric dispensers, *Symposium on Controlled release polymeric formulation*, 1976, N.-Y.
47. Hardee, D.D. et al., A slow-release formulation of grandlure the synthetic pheromone of the boll weevil, *J. Econ. Entomol.*, 1974, 67, 44.
48. Beroza, M. et al., Tests of a 3-layer laminated plastic bait dispenser for controlling emission of attractants from insect traps, *Environm. Entomol.* 1974, 3(6), 926.
49. Campion, D.C., Sex pheromone for the Control of Lepidopterous pests using microcapsulation and dispenser techniques, *Pest.Sci.*, 1976,7, 636.
50. Rotschild, G.H.L., A comparison of methods of dispensing synthetic sex pheromone for the control of oriental fruit moth in Australia, *Bull. Ent. Res.*, 1979, 69, 115.

1976, 2(4),481.

63. Wiesner, C., Silk, P., Testing the release rate characteristics of the Conrel hollow fiber, Report of spruce budworm pheromone trials, 1978, p. 36 (1979).

ON SOME ASPECTS OF CREATING PREPARATION FORMS  
CONTAINING INSECT PHEROMONES

A.S. Keiser

S u m m a r y

Some aspects of work done and requirements set in creating effective preparation forms containing insect pheromones are discussed with reference to current literature.